



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A KOMUNIKAČNÍCH TECHNOLOGIÍ

FACULTY OF ELECTRICAL ENGINEERING AND COMMUNICATION

ÚSTAV ELEKTROTECHNOLOGIE

DEPARTMENT OF ELECTRICAL AND ELECTRONIC TECHNOLOGY

STUDIUM ŽIVOTNÍHO CYKLU AKUMULÁTORŮ

STUDY OF LIFE CYCLE OF THE ACCUMULATORS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Lukáš Babieska

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Tomáš Kazda, Ph.D.

BRNO 2020

Bakalářská práce

bakalářský studijní program **Mikroelektronika a technologie**

Ústav elektrotechnologie

Student: Lukáš Babieska

ID: 203186

Ročník: 3

Akademický rok: 2019/20

NÁZEV TÉMATU:

Studium životního cyklu akumulátorů

POKYNY PRO VYPRACOVÁNÍ:

Nastudujte si problematiku Li-ion akumulátorů (historie, vývoj, používané materiály). V praktické části otestujte vlastnosti vybraného Li-ion akumulátoru za různých provozních podmínek, jako je vyšší zatížení, či vyšší a především nižší provozní teplota pomocí vybraných metod.

DOPORUČENÁ LITERATURA:

Podle pokynů vedoucího práce.

Termín zadání: 3.2.2020

Termín odevzdání: 8.6.2020

Vedoucí práce: Ing. Tomáš Kazda, Ph.D.

doc. Ing. Jiří Háze, Ph.D.
předseda rady studijního programu

UPOZORNĚNÍ:

Autor bakalářské práce nesmí při vytváření bakalářské práce porušit autorská práva třetích osob, zejména nesmí zasahovat nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a musí si být plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících autorského zákona č. 121/2000 Sb., včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení části druhé, hlavy VI. díl 4 Trestního zákoníku č.40/2009 Sb.

ABSTRAKT

Tato bakalářská práce se zabývá studiem životního cyklu lithno-iontového akumulátoru. V teoretické části je popsána historie, vývoj a princip elektrochemických článků. Samostatnou kapitolu tvoří lithno-iontové akumulátory. V rámci této kapitoly je blíže popsán jejich princip funkce, nejpoužívanější materiály k výrobě záporné a kladné elektrody, zatěžovací charakteristiky a vliv teploty. V praktické části je sledován vliv teploty na vlastnosti akumulátoru, jako je vnitřní impedance, účinnost a kapacita, během cyklování za rozdílných teplot, zejména záporných.

KLÍČOVÁ SLOVA

Akumulátor, Li-ion, Zatěžovací charakteristiky, Vliv teploty, Materiály, Lithium, Životní cyklus, Účinnost, Kapacita

ABSTRACT

This bachelor work deals with monitoring the life cycle of a lithium-ion battery. The theoretical part describes the history and development of electrochemical cells. Lithium-ion batteries are a separate chapter. There are described their principles, the most used materials for the production of negative and positive electrodes, loading characteristics and the influence of temperature. In the practical part, the influence of temperature on changes of internal impedance, cell capacity and efficiency of energy supply during the battery life cycle is monitored.

KEYWORDS

Accumulator, Li-ion accumulator, Batteries, Temperature, Materials, Load characteristic, Life cycle, Efficiency, Capacity

BABIESKA, L. *Studium životního cyklu akumulátorů*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, Ústav mikroelektroniky, 2020. 82 s., 4 s. příloh. Bakalářská práce. Vedoucí práce: Ing. Tomáš Kazda, Ph.D.

Prohlášení autora o původnosti díla

Jméno a příjmení studenta: *Lukáš Babieska*

VUT ID studenta: *203186*

Typ práce: *Bakalářská práce*

Akademický rok: *2019/20*

Téma závěrečné práce: *Studium životního cyklu akumulátorů*

Prohlašuji, že svou závěrečnou práci jsem vypracoval samostatně pod vedením vedoucí/ho závěrečné práce a s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou všechny citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury na konci práce. Jako autor uvedené závěrečné práce dále prohlašuji, že v souvislosti s vytvořením této závěrečné práce jsem neporušil autorská práva třetích osob, zejména jsem nezasáhl nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a jsem si plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících autorského zákona č. 121/2000 Sb., včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení části druhé, hlavy VI. díl 4 Trestního zákoníku č. 40/2009 Sb.

V Brně dne: **8.6.2020**

.....
Podpis autora

PODĚKOVÁNÍ

Děkuji vedoucímu bakalářské práce Ing. Tomáši Kazdovi, Ph.D. za účinnou metodickou, pedagogickou, odbornou a zejména praktickou pomoc s měřením v době koronaviru a další cenné rady při zpracování mé bakalářské práce.

Obsah

Úvod	1
1 Elektrochemické Články	2
1.1 Primární články	3
1.1.1 Historie baterií	3
1.2 Sekundární články.....	4
1.2.1 Historie akumulátorů	5
1.3 Palivové články	7
2 Lithno-iontové akumulátory	8
2.1 Princip funkce	9
2.2 Materiály kladné elektrody	10
2.2.1 LCO (LiCoO_2)	10
2.2.2 LMO (LiMn_2O_4)	11
2.2.3 NMC ($\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$)	12
2.2.4 LFP (LiFePO_4)	12
2.2.5 NCA (LiNiCoAlO_2)	13
2.3 Materiály záporné elektrody	13
2.3.1 Grafit (Li_xC_6)	13
2.3.2 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	14
2.4 Typy konstrukcí Li-ion akumulátorů	15
2.4.1 Cylindrická.....	15
2.4.2 Prizmatická (hranolová).....	15
2.4.3 Pouch	16
2.5 Zatěžování Li-ion akumulátorů	17
2.5.1 Nabíjení.....	17
2.5.2 Vybíjení	18
2.6 Vliv teploty	20
3 Experimentální část	22
3.1 Měřicí metody a přístroje.....	22
3.1.1 Elektrochemická impedanční spektroskopie (EIS).....	23
3.1.2 Galvanostatické cyklování (GCPL)	24
3.2 Použité akumulátory	25

3.2.1	Samsung INR18650-20R.....	25
3.2.2	Drypower IFR18650PC	25
3.3	Postup měření	26
4	Výsledky měření	27
4.1	GCPL	27
4.1.1	Referenční hodnoty při pokojové teplotě (23 °C).....	27
4.1.2	Naměřené hodnoty při teplotě 40 °C	28
4.1.3	Naměřené hodnoty při pokojové teplotě (23 °C) po 40 °C	30
4.1.4	Naměřené hodnoty při teplotě -5 °C	31
4.1.5	Naměřené hodnoty při pokojové teplotě (23 °C) po -5 °C	32
4.1.6	Naměřené hodnoty při teplotě -10 °C	34
4.1.7	Naměřené hodnoty při pokojové teplotě (23 °C) po -10 °C	35
4.1.8	Naměřené hodnoty při teplotě -15 °C	36
4.1.9	Naměřené hodnoty při pokojové teplotě (23 °C) po -15 °C, selhání akumulátoru Drypower IFR18650PC.....	38
4.1.10	Naměřené hodnoty při teplotě -20 °C	42
4.1.11	Naměřené hodnoty při pokojové teplotě (23 °C) po -20 °C	43
4.1.12	Naměřené hodnoty při teplotě -25 °C	44
4.1.13	Naměřené hodnoty při pokojové teplotě (23 °C) po -25 °C	45
4.1.14	Naměřené hodnoty při teplotě -30 °C	46
4.1.15	Naměřené hodnoty při pokojové teplotě (23 °C) po -30 °C, ukončení měření	47
4.1.16	Srovnání vybíjecích charakteristik akumulátorů při různých teplotách	49
4.2	EIS	51
4.2.1	Referenční hodnoty při pokojové teplotě (23 °C).....	51
4.2.2	Srovnání impedančních charakteristik akumulátorů při různých teplotách	52
4.2.3	Naměřené hodnoty odporů přenosu náboje R_{ct} při referenční teplotě 23 °C po 14 dnech od ukončení cyklování	55
4.3	Shrnutí dosažených výsledků a porovnání s datasheetem výrobce	56
5	Závěr	61
	Literatura	62
	Seznam symbolů, veličin a zkratk	65

Seznam obrázků	65
Seznam tabulek	66
Seznam Grafů	67
A Výřezy z datasheetu výrobce	70
A.1 Samsung INR18650-20R[.....	70
A.2 Drypower IFR18650PC	72

ÚVOD

V současné době je elektronika a zejména ta spotřební jedním z nejrychleji se rozvíjejících odvětví průmyslu. Ze strany uživatelů jsou tedy kladeny stále vyšší požadavky na jejich parametry. Jedním z nich je co možná nejvyšší výdrž na jedno nabití. Mnoho výrobců elektronických zařízení investuje obrovské zdroje financí i do samotného výzkumu a vývoje nových typů akumulátorů. V současné době asi nejznámějším z nich je např. výrobce elektromobilů Tesla, jenž si pro své vozy vyvíjí vlastní akumulátory a není tedy na nikom závislý. Je tedy zřejmé, že tento obor bude aktuální ještě po mnoho desetiletí, neboť k elektřině jako formě energie není mnoho alternativ.

Aktuálně se řadí lithno-iontové akumulátory k druhému největšímu zastoupení trhu s akumulátory v oblasti spotřební elektroniky a elektromobility. Nicméně i přes takové zastoupení není obecně známo, co se děje s vlastnostmi lithno-iontových akumulátorů v průběhu jejich životního cyklu. Například u elektromobility se akumulátor takového vozu považuje za nepoužitelný již při dosažení zhruba 80 % jeho původní kapacity. Nabízí se tedy otázka, jak takové akumulátory následně využít.

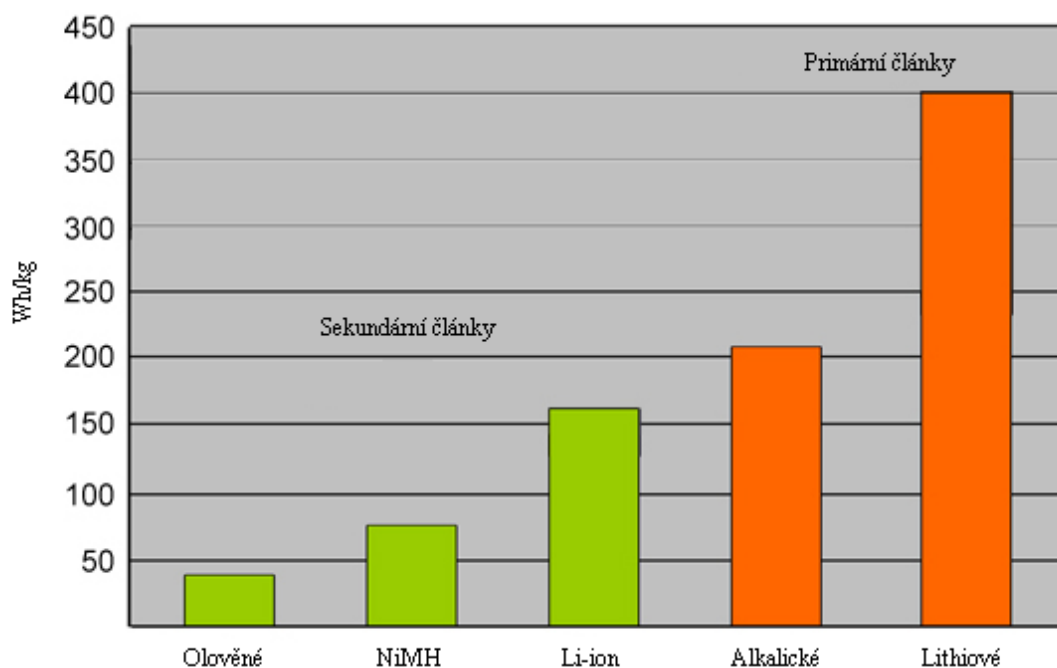
Výrobci komerčních akumulátorů v technických listech svých výrobků uvádí jen omezené množství informací a mnohdy i zavádějících. Proto existují nezávislé výzkumy, které tyto komerční baterie a akumulátory podrobují důslednému testování, při němž se zkoumá například změna kapacity, vnitřního odporu nebo účinnosti dodávání energie po absolvování určitého množství cyklů za různých provozních podmínek. A právě takové testování dvou komerčních lithno-iontových akumulátorů je hlavní náplní této práce.

1 ELEKTROCHEMICKÉ ČLÁNKY

Elektrochemický zdroj proudu je zařízení, jež je schopno přeměnit chemickou energii aktivních materiálů v energii elektrickou. Je složen z jednoho nebo více vzájemně propojených elektrochemických (galvanických) článků. [1]

Elektrochemický článek je tvořen dvojicí elektrod a iontově vodivým elektrolytem, který je ve styku s oběma elektrodami, jež jsou vzájemně odděleny separátorem. V elektrochemickém článku probíhají při jeho činnosti elektrochemické reakce, to znamená chemické reakce, kterých se účastní elektrony. Elektrický proud může v elektrochemickém článku procházet dvěma směry. Při vybíjení baterie, tj. přirozený směr, prochází proud od kladné elektrody k záporné. Naopak při nabíjení článku prochází proud od záporné elektrody ke kladné. Materiál elektrod musí být volen tak, aby na jedné z elektrod probíhala oxidace a na druhé redukce. Obecně se kladná elektroda nazývá katodou a dochází u ní k redukci a záporná elektroda anodou a dochází u ní k oxidaci. Taková definice počítá s tím, že je elektrochemický článek vybíjen. V případě nabíjení je kladná elektroda anodou a záporná elektroda katodou. [1] [2]

Elektrochemické články dělíme na tři skupiny. První skupinou jsou primární články neboli baterie, druhou sekundární články též nazývané akumulátory a poslední skupinou jsou palivové články. [1]



Obr. 1.1: Srovnání gravimetrické hustoty energie primárních a sekundárních článků [5]

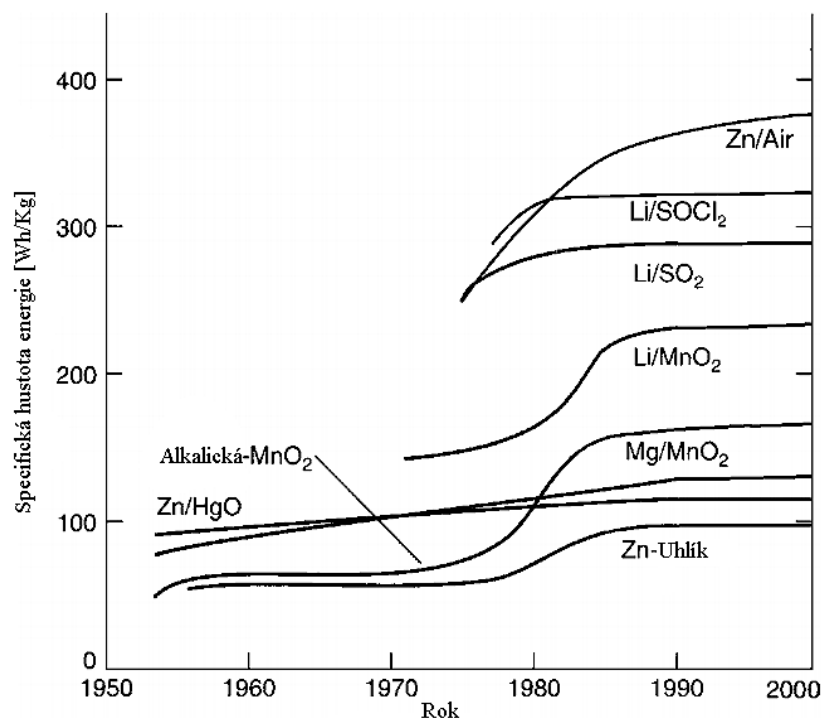
1.1 Primární články

Primární články, též nazývány baterie, jsou články, které mají omezené množství reaktantů a po jejich spotřebování, tj. vybití článku, jsou již pro opětovné užití nepoužitelné. [1]

Výhodou primárních článků je především jejich nízká cena, vysoká hustota energie oproti akumulátorům, kterou lze pozorovat na Obr. 1.1, skladovatelnost a bezúdržbové užití. Z těchto důvodů se používají především u energeticky nenáročných aplikací jako jsou např. hodinky, dálkové ovladače, naslouchátka a celá řada dalších zařízení. [3]

1.1.1 Historie baterií

Primární články existují již více než 150 let, nicméně do roku 1940 byly používány pouze zinko-uhlíkové baterie. Během druhé světové války a v období po ní začal rozmach baterií, kdy se gravimetrická hustota energie zvýšila z 65 Wh/Kg u zinko-uhlíkových baterií na více než 500 Wh/Kg u baterií zinko-vzduchových a baterií obsahujících lithium. Na Obr. 1.2 lze vidět vývoj hustoty energie různých baterií. Doba skladovatelnosti baterií během druhé světové války byla pouhý jeden rok. Postupem času a s ním spojeným vývojem se u dnešních konvenčních baterií tato doba zvýšila na 2 až 5 let. U nejnovějších lithiových baterií se doba skladovatelnosti pohybuje až kolem 10 let. Mnoho významných pokroků bylo dosaženo během období 1970 až 1990 hlavně díky současnému rozvoji elektronických zařízení, která se již nevyskytovala pouze v armádě a vesmírném výzkumu, ale rozšířily se i mezi běžné lidi a jejich výskyt tak vzrostl. [7]



Obr. 1.2: Vývoj specifické hustoty energie baterií během let 1950 až 2000 [7]

Kvůli enviromentálním obavám se postupně začala vyřazovat rtuť z většiny baterií což vedlo k postupnému ústupu zinko-rtuťnatých baterií, které používaly rtuť jako katodový aktivní materiál. Naštěstí byly vyvinuty zinko-vzduchové a lithiové baterie, které rtuťové baterie úspěšně nahradily v mnoha aplikacích. Hlavním úspěchem v tomto období byl tedy hlavně vývoj lithiových baterií. Díky jejich více než dvojnásobné gravimetrické hustotě energie oproti konvenčním bateriím a velké době skladovatelnosti se jim otevřela široká škála aplikací od knoflíkových baterií, přes cylindrické až po velmi velké baterie používané jako záložní zdroje energie. [7]

Tab. 1.1: Srovnání parametrů různých typů baterií [7]

Konstrukce baterie	Typ baterie	Nominální napětí [V]	Pracovní teplota [°C]	Gravimetrická hustota energie [Wh/Kg]
Cylindrická	Zn-MnO ₂ (Leclanché)	1,5	-5 až 40	65
	Mg-MnO ₂	1,6	-40 až 60	100
	Zn-HgO	1,35	0 až 55	105
	Li-SoCl ₂	3,6	-55 až 85	710
Prizmatická	Li-SO ₂	3	-55 až 70	260
	Li-MnO ₂	3	-20 až 55	270
	Li-FeS ₂	1,5	-20 až 60	310
	Zn-O ₂	1,5	0 až 55	500

1.2 Sekundární články

Sekundární články neboli akumulátory, mají rovněž omezené množství reaktantů. Nicméně po jejich spotřebování se dají reakční produkty opět převést elektrickým proudem zpět na původní reaktanty. Akumulátory jsou tedy dobíjecí elektrochemické články. [1]

Vzhledem k tomu, že napětí jednoho akumulátorového článku je často příliš nízké pro praktické aplikace (1,2 až 3,7V), sestavují se akumulátory spojením více akumulátorových článků. Počet použitých článků, a tedy výsledné napětí akumulátoru se liší od použité aplikace. Například automobilový olověný akumulátor je složen z 6 článků a má výsledné napětí 12 V. [1, 3]

Použití akumulátorů se dělí na dvě základní kategorie.

První kategorií je použití u aplikací, kdy je akumulátor neustále dobíjen primárním zdrojem energie a uloženou energii dodává zátěži na vyžádání. Taková situace může nastat tehdy, když není primární zdroj k dispozici, nebo není schopen pokrýt požadovanou spotřebu energie zátěží. Typickým příkladem je použití akumulátoru ke startu automobilu, kdy primární zdroj energie (alternátor) není k dispozici. Dále takové aplikace najdeme v leteckém průmyslu nebo u záložních zdrojů energie. [3]

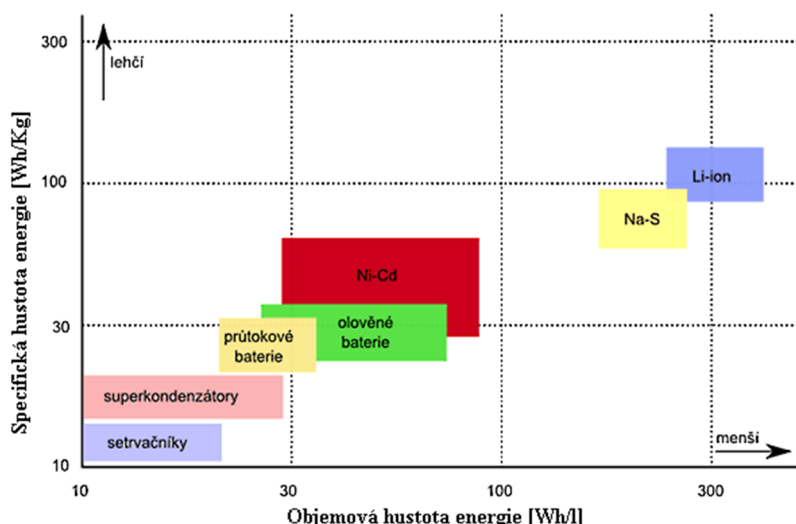
Druhou kategorií je použití u aplikací, kdy akumulátor slouží jako primární zdroj

energie. Akumulátor se po vybití opětovně dobije. S vývojem akumulátorů a zvyšováním jejich hustoty energie začal vytlačovat aplikace, kde byly doposud užívány baterie. Neboť je z finančního hlediska výhodnější baterii dobít nežli vyměnit za novou. Typickým užitím je veškerá spotřební elektronika nebo například elektrické automobily. [3]

1.2.1 Historie akumulátorů

Sekundární články existují již více než 150 let. První olověný akumulátor byl vynalezen již v roce 1859 (Gaston Planté). V roce 1908 představil světu Thomas Alva Edison nikl-železitý akumulátor jako zdroj energie pro první elektrické automobily. Využití pro tento typ akumulátorů viděl především u nákladních vozů, podzemních pracovních vozů, vlaků a stacionárních aplikací. Jeho výhodou byla velká odolnost a dlouhá životnost, nicméně díky vysokým nákladům a požadavkům na údržbu postupně ztratil svůj podíl na trhu. [7]

Od roku 1909 se začaly používat nikl-kadmiové akumulátory, které byly patentovány už roku 1899 Švédem Waldemarem Jungerem. První použití našly především u těžkých průmyslových aplikací. Vývoj byl pomalý, ale v roce 1932 došlo k pokroku při ukládání aktivních materiálů uvnitř porézní niklované elektrody. K dalším zlepšením došlo v roce 1947 absorbováním plynů vznikajících při nabíjení, což vedlo k modernímu uzavřenému nikl-kadmiovému akumulátoru. Dlouhou dobu byly tyto akumulátory používány v rádiích, lékařském vybavení, profesionálních kamerách a elektrickém nářadí. Dominance těchto akumulátorů byla zpočátku nahrazena nikl-kov hydrid akumulátory a nedávno lithno-iontovými akumulátory, které poskytují vyšší hustotu energie. Gravimetrická hustota energie nikl-kadmiových akumulátorů se v průběhu času výrazněji neměnila a byla kolem 35 Wh/Kg. Hlavní pokrok nastal u lithno-iontových akumulátorů, kdy se jako materiály anody začaly používat uhlíkové materiály a katody využívající sloučeniny oxidů kovu a lithia, a tím bylo dosaženo hustoty energie kolem 200 Wh/Kg. Srovnání různých typů akumulátorů lze pozorovat na Obr. 1.3. [2, 7, 8]



Obr. 1.3: Srovnání specifické a objemové hustoty energie akumulátorů [10]

Roku 1970 Jean Rouxel a Robert Schöllhorn zkoumali reverzibilní Li interkalaci na vrstvené sulfidy a selenidy. Protože pro dobíjecí katodu je nutná reverzibilní chemická reakce, navrhl Brian Steele, že TiS_2 by mohl nabídnout katodu pro dobíjecí lithiové akumulátory. Roku 1976 M. Stanley Whittingham představil dobíjecí lithiový akumulátor, jenž měl anodu z kovového lithia a katodu z TiS_2 . Byla snaha, tento typ akumulátoru komercializovat, avšak po důsledném testování bylo zjištěno, že při opakovaném nabíjení docházelo ke zkratu elektrod a následnému výbuchu samotného akumulátoru. V důsledku toho bylo od tohoto typu akumulátoru upuštěno. Po tomto neúspěchu začal výzkum akumulátorů na bázi oxidů lithia a roku 1980 John B. Goodenough představil lithiový akumulátor, který měl anodu tvořenou lithiem kobalt oxidem LiCoO_2 a katodu kovovým lithiem. Výzkum anodových materiálů byl komplikovanější než u katodových materiálů a zaměřoval se především na grafit a uhlíkaté materiály mezi něž mohli být interkalovány lithiové ionty. Ovšem tento proces byl komplikovaný a docházelo při něm k narušování struktury uhlíku. V tomto směru došlo k důležitému objevu ropného koksu Fongem, Von Sackem a Dahnem. Ropný koks (látko s vysokým obsahem uhlíku vyráběná za vysokých teplot z těžkých ropných frakcí) byl mnohem odolnější než grafit vůči vzájemné interkalaci a redukci. Přidáním ethylenkarbonátu do ropného koksu se výrazně zlepšila jeho odolnost. Roku 1985 Yoshino Akira a jeho kolegové z Asahi Kasei (japonský dodavatel baterií) jako první popsali výhody ropného koksu a získali patent. To z nich činilo první skutečné vynálezce lithno-iontové baterie. Roku 1991 společnost Sony komercializovala Li-ion akumulátory a začala je užívat v mobilních telefonech. [9, 11, 12, 13]

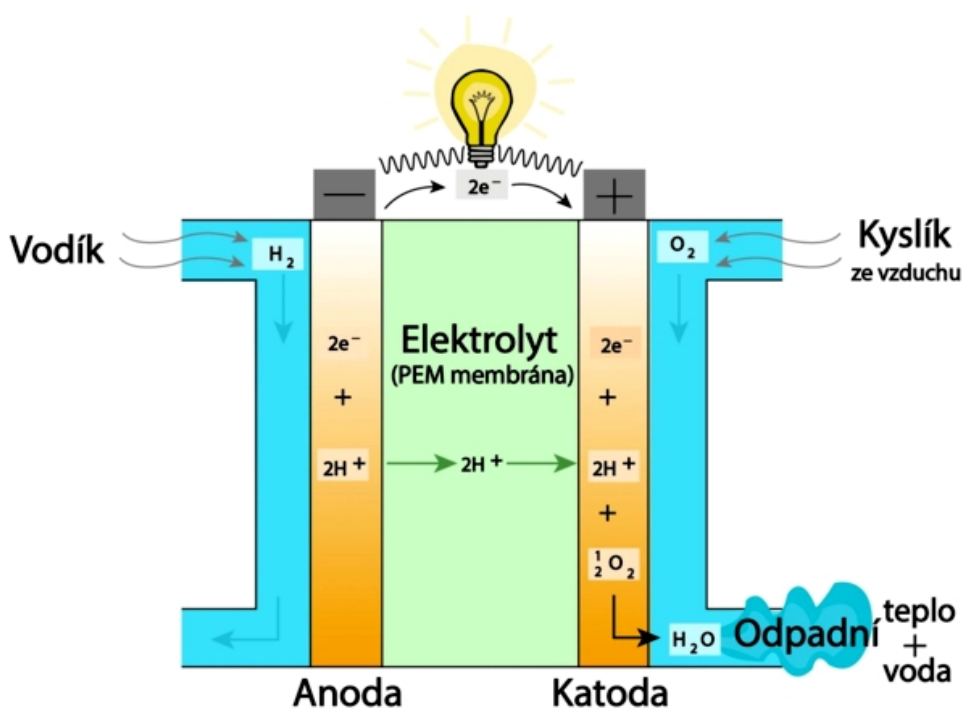
Tab. 1.2: Srovnání parametrů různých typů akumulátorů [7]

Typ baterie	Konstrukce	Nominální napětí [V]	Pracovní teplota [°C]	Gravimetrická hustota energie [Wh/Kg]	Počet cyklů
Pb	SLI	2,0	-40 až 55	40	200 až 700
	Trakční	2,0	-20 až 40	25	1500
Ni-Cd	Odvětrávané	1,2	-20 až 45	27	500 až 200
	Odvětrávané sintrované	1,2	-40 až 50	30 až 37	500 až 2000
	Hermetické	1,2	-20 až 70	35	300 až 1000
Ni-Mh	-----	1,2	-20 až 65	90 až 110	500 až 1000
Li-ion	-----	4,0	-20 až 50	250	1000+

1.3 Palivové články

Palivové články jsou konstrukčně podobné bateriím. Přeměnou chemické energie přiváděných elektroaktivních materiálů (paliva a okysličovadla) vytvářejí přímo elektrickou energii. Nicméně oproti primárním a sekundárním článkům zde elektrody nevstupují do chemické reakce a plní pouze katalytickou funkci. Palivové články tedy mají neomezenou dobu použití, která závisí pouze na době přísunu paliva a okysličovadla a celkové životnosti elektrod. [4]

Palivový článek má jednu zásadní nevýhodu, která spočívá v tom, že není schopen rychle reagovat na změnu velikosti zatížení. To znamená, že samostatný palivový článek je vhodný pro použití pouze u aplikací, kde je téměř konstantní zatížení. [4]



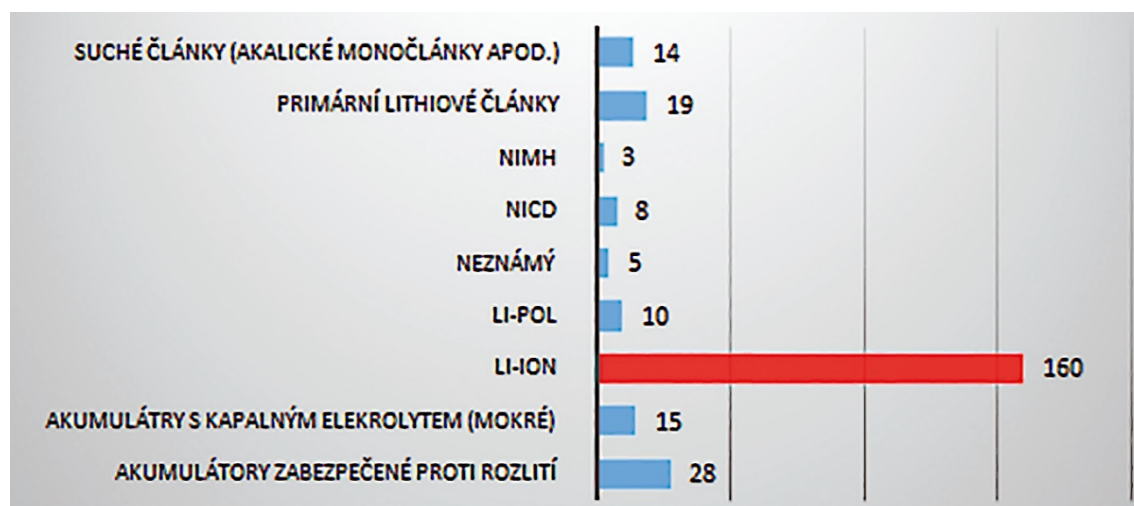
Obr. 1.4: Princip palivového článku [21]

2 LITHNO-IONTOVÉ AKUMULÁTORY

Zásadním rozdílem oproti jiným akumulátorům je to, že ionty lithia pouze interkalují (vměšují se do mřížky materiálu bez chemické reakce) do struktury záporné a kladné elektrody. Z tohoto důvodu mají Li-ion akumulátory velmi velkou životnost a nízký pokles kapacity. Dalším rozdílem je i vyšší jmenovité napětí Li-ion akumulátorů jenž se pohybuje v rozmezí od 3,6 V do 3,7 V. Nevýhodou je použití materiálů na bázi lithia a jeho sloučenin, jelikož tyto materiály jsou vysoce reaktivní při styku se vzduchem a vlhkostí. Z toho důvodu je třeba s Li-ion akumulátory zacházet opatrně, aby nedošlo k porušení jejich pláště. Při poškození pláště se vysoká energie těchto akumulátorů stává nevýhodou, jelikož většinou dojde ke zkratu a energie akumulátoru se následně mění na teplo. Taktéž může při porušení vzniknout zkrat mezi jednotlivými vrstvami akumulátoru a zapálení okolních materiálů. [14]

Hlavní výhodou Li-ion akumulátorů je především jejich vysoká hustota energie a dlouhá životnost, jež jsou závislé především na použitých materiálech elektrod. Nízké samovybití oproti Ni-Cd a Ni-MH, jenž dosahuje jednotek procent za měsíc. Oproti NiMH u Li-ion akumulátorů nedochází k paměťovému efektu. [16]

Stejně jako každá jiná technologie, i Li-ion akumulátory s sebou nesou některé nevýhody. Požadují například elektrické obvody, jenž zajistí ochranu před přílišným nabitím a vybitím. Letecké společnosti omezili počet Li-ion akumulátorů, viz. Obr. 2.1, jež jsou ochotny přepravovat a transport probíhá především pomocí lodí. Většinu těchto incidentů s použitím lithno-iontových akumulátorů tvoří elektronické cigarety. Hlavní nevýhodou byla po dlouhou dobu vysoká cena, která ovšem v posledních letech klesá stále rychleji. Aktuální cena za Wh u lithno-iontového akumulátoru NCR 18650B firmy Panasonic je 22 Kč, zatímco cena za Wh u NiMh akumulátoru 3HGAE/4BE firmy Panasonic je 27kč. [17, 32, 33]

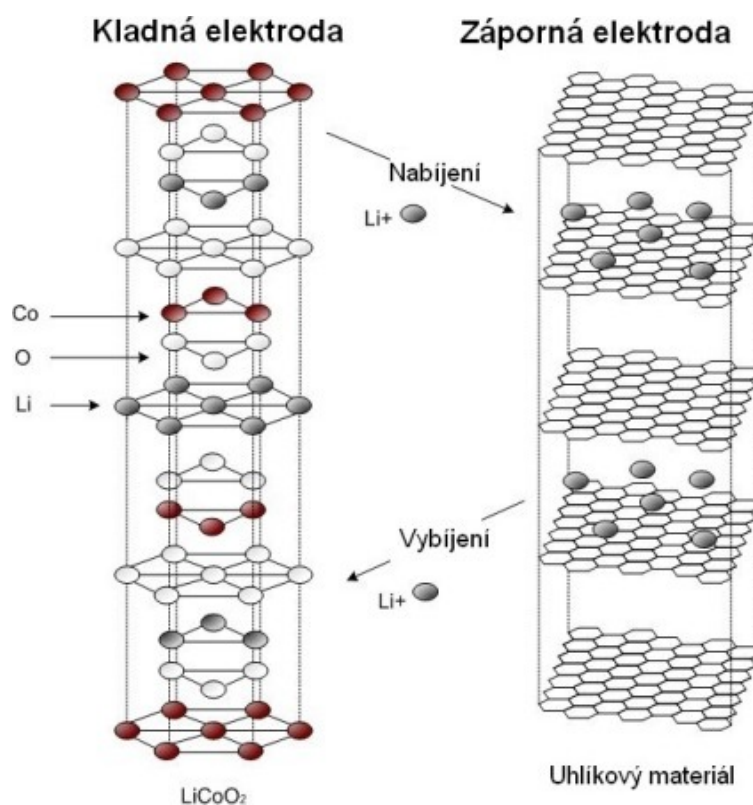


Obr. 2.1: Druhy elektrochemických zdrojů ve spojitosti s incidenty v letecké dopravě [18]

2.1 Princip funkce

Elektrický proud je generován, když lithné ionty migrují ze záporné elektrody na kladnou elektrodu přes elektrolyt během vybíjení. Obrácení tohoto procesu, tedy nabíjení, má za následek interkalaci lithných iontů zpět do záporné elektrody a jejich odstranění z kladné elektrody za vzniku nabitého stavu. Tento princip je znázorněn na Obr. 2.2. [19]

V praxi jsou články sestaveny ve vybitém stavu a před prvním použitím nabity. Touha po nižších nákladech a zlepšeném výkonu akumulátorů vedli vědce během let k výzkumu v oblasti materiálů kladných elektrod. Zejména v automobilovém průmyslu je kladen důraz především na bezpečnost, nízké náklady a životnost. I když je vyšší hustota energie mimořádně žádoucím kritériem, tak bezpečnost a počet životních cyklů v závislosti na aplikaci toto kritérium mnohdy předčila. Název Li-ion vznikl skrz jednoznačnou definici, že lithno-iontový akumulátor používá lithné ionty, a ne kovové lithium. [19]



Obr. 2.2: Princip Li-ion akumulátoru [15]

2.2 Materiály kladné elektrody

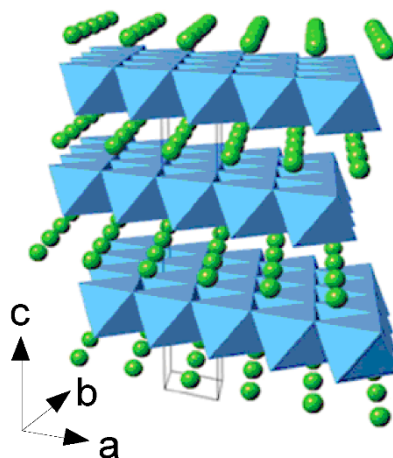
V Tab. 2.1 lze pozorovat srovnání parametrů vybraných materiálů kladných elektrod lithno-iontových akumulátorů.

Tab. 2.1: Srovnání různých materiálů kladných elektrod Li-ion akumulátorů [34]

Materiál	Specifická kapacita teoretická/experimentální [mAh/g]	Napětí vs Li/Li ⁺ [V]	Gravimetrická hustota energie teoretická/experimentální [Wh/kg]
LiCoO ₂ (LCO)	274/148	3,88	1041/562
LiMn ₂ O ₄ (LMO)	148/120	4,1	607/492
LiNiMnCoO ₂ (NMC)	280/160	3,8	1036/592
LiFePO ₄ (LFP)	170/165	3,4	578/561
LiNiCoAlO ₂ (NCA)	279/199	3,7	1032/736
Li ₂ MnO ₃	458/180	3,8	1740/684

2.2.1 LCO (LiCoO₂)

Vrstvený LiCoO₂, jehož strukturu lze vidět na Obr. 2.3, byl roku 1980 představen Goodenoughem a následně roku 1991 komercializován společností SONY. I přesto, že je to jeden z nejstarších objevených materiálů, stále se řadí mezi nejvíce používané. Dosahuje potenciálu proti Li/Li⁺ 3,9 V. Má vysokou teoretickou kapacitu 274 mAh/g, ovšem dosažená kapacita je 145 mAh/g. To je způsobeno vrstvenou strukturou, ve které probíhá postupná delithiace a v momentě kdy se obsah lithia v materiálu dostane pod 50 %, struktura se začne hroutit, a to vede ke ztrátě stability a kapacity. Ve snaze delithiaci zabránit se používá nabíjecí napětí do 4,2 V. Nicméně i přesto vlivem cyklování k delithiaci dochází a spolu s tím ke snížení kapacity a stability materiálu. Nevýhodou je nízká tepelná stabilita, která má za následek uvolňování kyslíku ze struktury materiálu. Vlivem této skutečnosti byly roku 2013 uzemněny všechny Boeingy 787. [7, 34, 35, 36]

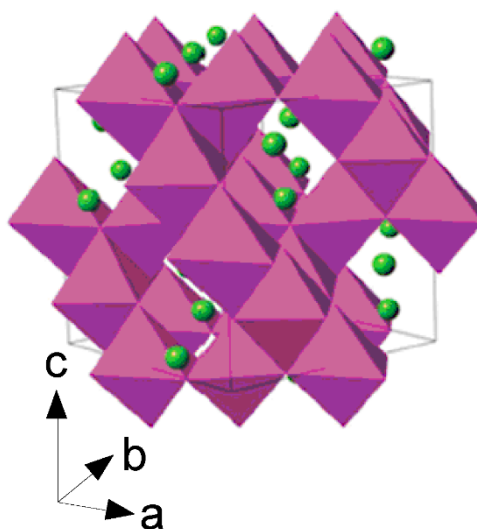


Obr. 2.3: Vrstvená struktura LiCoO₂ [37]

Díky vysoké měrné energii je lithium-kobalt oxid oblíbenou volbou pro mobilní telefony, notebooky a digitální fotoaparáty. Akumulátor se tedy skládá z katody, která je tvořena oxidem kobaltu a lithia a grafitové anody. Nevýhodou lithium-kobalt oxidu je relativně krátká životnost, nízká tepelná stabilita a omezené možnosti zatížení. [20]

2.2.2 LMO (LiMn_2O_4)

Dalším používaným materiálem je LiMn_2O_4 , který byl patentován roku 1983 Thackerayem a roku 1996 komercializován společností Moli Energi. Architektura vytváří trojrozměrnou strukturu spinelu, kterou lze vidět na Obr. 2.4, která zlepšuje tok iontů na elektrodě, což vede k nižšímu vnitřnímu odporu a lepší proudové zatížitelnosti. Další výhodou spinelu je vysoká tepelná stabilita a vyšší bezpečnost. Dosahuje teoretické kapacity 148 mAh/g a praktické kolem 120mAh/g. Potenciál vůči Li/Li^+ činí 4,1 V. Nevýhodou je vyšší ztráta kapacity při cyklování nebo skladování, při kterém je elektrolytem rozpouštěn mangan. Výzkum je směřován ke kombinaci manganu s kobaltem, nebo hliníkem jako aktivním katodovým materiálem. [7, 20, 34, 35]



Obr. 2.4: Krystalová struktura LiMn_2O_4 [37]

Nízký vnitřní odpor umožňuje rychlé nabíjení a vybíjení. Akumulátor v pouzdře 18650 může být nabíjen proudem 20–30 A při mírném nárůstu tepla. Je také možné aplikovat jednosekundové zátěžové impulzy až do hodnoty proudu 50 A. Nepřetržité zatížení při tomto proudu by znamenalo hromadění tepla, což je nežádoucí, neboť článek nesmí přesáhnout teplotu 80 °C. [20]

Lepších vlastností LMO akumulátoru je dosaženo smíšením LMO a NMC. Což má za následek větší hustotu energie a prodloužení životnosti. Těchto vlastností se využívá především u elektrických vozidel, např. Nissan Leaf, Chevy Volt, BMW i3. LMO tvoří asi 30 % elektrody a poskytuje vysoký proudový nárůst při akceleraci, NMC zas poskytuje dlouhý dojezd. [20]

2.2.3 NMC ($\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$)

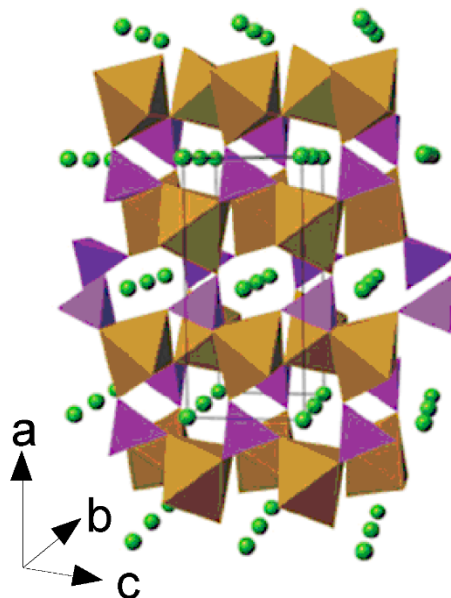
Úspěšným materiálem, který nahrazuje LCO je $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$. Jeho hlavní výhodou je nižší cena, neboť se podařilo snížit množství kobaltu. V porovnání s LCO má mírně vyšší kapacitu 160 mAh/g a podobné napětí 3,8 V vůči Li/Li^+ . Obecně platí, že nikl do značné míry potlačuje rozpouštění manganu, čímž se zvyšuje počet cyklů zvláště při vyšší teplotě. Kombinace materiálů katody je většinou tvořena třetinou niklu, třetinou manganu a třetinou kobaltu, též známá jako 1-1-1. Další úspěšnou kombinací je NMC s 50 % niklu, 30 % kobaltu a 20 % manganu (5-3-2). Vzhledem k ceně kobaltu se výrobci uchylují spíše ke katodám na bázi niklu. Systémy na bázi niklu mají vyšší energetickou hustotu, nižší náklady a vyšší životnost než systémy na bázi kobaltu, ale mírně nižší napětí. [7, 20, 34, 35]

Tyto systémy mohou být přizpůsobeny tak, aby poskytovaly velkou měrnou kapacitu, nebo byly schopny dodávat vyšší proudy. Použití je především u akumulátorů pro elektrické nářadí, elektrická kola a další elektrické hnací ústrojí. Například NMC systém v akumulátoru typu 18650 přizpůsobený pro podmínky mírného zatížení a vyšší kapacity má kapacitu 2800 mAh a může dodávat proud kolem 4–5 A. Zatímco systém optimalizovaný pro vyšší zatížení má kapacitu kolem 2000 mAh a je schopen dodávat nepřetržitý vybíjecí proud 20 A. [20]

2.2.4 LFP (LiFePO_4)

Lithium-železo-fosfát olivínové struktury, kterou lze vidět na Obr. 2.5, coby materiál katody Li-ion akumulátoru byl objeven roku 1996 Goodenoughem. V porovnání s LCO a NMC má mírně vyšší kapacitu, která dosahuje hodnot kolem 165 mAh/g. Teoretická kapacita činí 170mAh/g, a tedy v případě LFP už se vývoj blíží teoretické možné hranici kapacity. Teoretická gravimetrická hustota je oproti LCO téměř 2x nižší, neboť LFP dosahuje potenciálu vůči Li/Li^+ pouze 3,4 V. Hlavní výhodou systémů založených na tomto materiálu je vysoký jmenovitý proud, velký počet cyklů, dobrá tepelná stabilita a zvýšená bezpečnost. [7, 20, 34, 35]

Lithium-železo-fosfát je tolerantnější vůči plnému nabití a je méně stresovaný, pokud je delší dobu udržován při vysokém napětí. Z toho důvodu se začal používat jako náhrada oloveného startovacího akumulátoru. Čtyři lithium-železo-fosfát články v sérii mají podobné napětí (12,8 V) jako 6 olovených článků. Nicméně automobil akumulátor neustále dobíjí a udržuje její napětí na 14,4 V. lithium-železo-fosfát je vůči určitému přebití tolerantní, avšak dlouhodobě by mohl být vyšším napětím příliš stresován. Takové využití je poměrně nové, a tedy až čas ukáže jak dobře na tom lithium-železo-fosfát bude v porovnání s olovenými startovacími akumulátory. [20]



Obr. 2.5: Krystalová struktura LiFePO_4 [37]

2.2.5 NCA (LiNiCoAlO_2)

Dalším z materiálů katody Li-ion akumulátorů je oxid na bázi niklu, kobaltu, hliníku a lithia, jež byl objeven roku 1999. Dosahuje teoretické kapacity 279 mAh/g a napětí vůči Li/Li^+ činí 3,7 V. Používán je především na speciální aplikace. [20, 34]

Je podobný systémům na bázi NMC, avšak nabízí vyšší specifickou energii, optimální velikost zatížení a dlouhou životnost. Nevýhodou pak je nebezpečnost a vyšší náklady. [20]

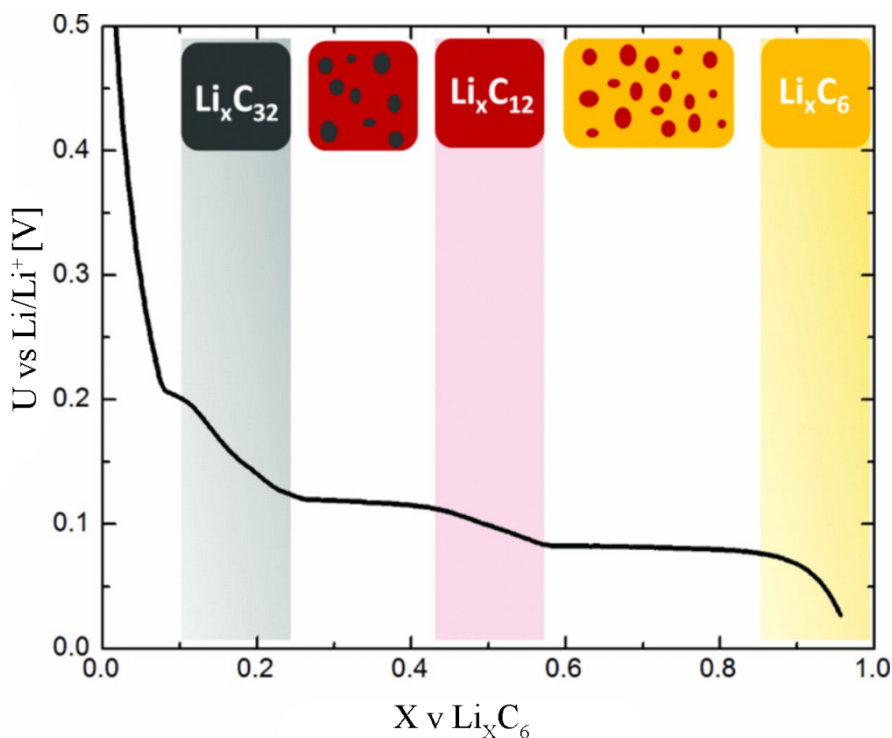
2.3 Materiály záporné elektrody

Mezi nejpoužívanější anodové materiály Li-ion akumulátorů se řadí grafit a lithium-titan-oxid LTO - $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. Při dobíjení akumulátorů na lithiových anodách narůstaly dendrity a postupem času zasahovaly až do oblasti separátoru a způsobily následný zkrat anody a katody. Za normálních provozních podmínek tyto dendrity na v současné době používaných anodách nerostou a nebrání tak cyklování akumulátorů. [19]

2.3.1 Grafit (Li_xC_6)

Lithiovaný grafit byl poprvé použit co by anoda akumulátoru již roku 1977 Armandem Touzainem. Nicméně vzájemná interkalace rozpouštědla a nevratná redukce elektrolytických roztoků běžně používaných v té době zabránila elektrochemickému cyklování této elektrody. Teprve v době, kdy byly vyvinuty elektrolytické roztoky obsahující ethylenkarbonát (EC) mohly být grafitové anody úspěšně použity v konfiguraci Li-ion akumulátorů. V takovém řešení se na povrchu anody tvoří takzvaná SEI vrstva (Solide electrolyte interface), která vzniká vzájemným působením anody a elektrolytu. Toto rozhraní je iontově vodivé, ale elektricky nevodivé a jakmile je vytvořeno, zabraňuje další nevratné redukci elektrolytického roztoku. S těmito

elektrodami je dosahováno vysoké hustoty energie, neboť mají malé provozní napětí (0,1 – 0,2 V vs Li/Li⁺). V případě interkalace jednoho atomu lithia je teoretická kapacita 372 mAh/g. Velikost napětí elektrody je závislé na počtu atomů lithia v molekule, přehledněji znázorněno na Obr. 2.6.[19]



Obr. 2.6: Závislost napětí na počtu atomů lithia v molekule [22]

2.3.2 Li₄Ti₅O₁₂

Titaničitý lithný oxid se spinelovou strukturou je alternativou ke grafitovým anodám, ale jeho použití je omezeno na aplikace, které nevyžadují vysokou hustotu energie kvůli vysokému provoznímu napětí. (1,5V vs Li/Li⁺). Teoretická specifická kapacita tohoto materiálu dosahuje 175 mAh/g. Na rozdíl od ostatních interkalačních elektrod u tohoto materiálu nevzniká pevné elektrolytické rozhraní (SEI) a není tak spotřebováván elektrolyt. [19]

2.4 Typy konstrukcí Li-ion akumulátorů

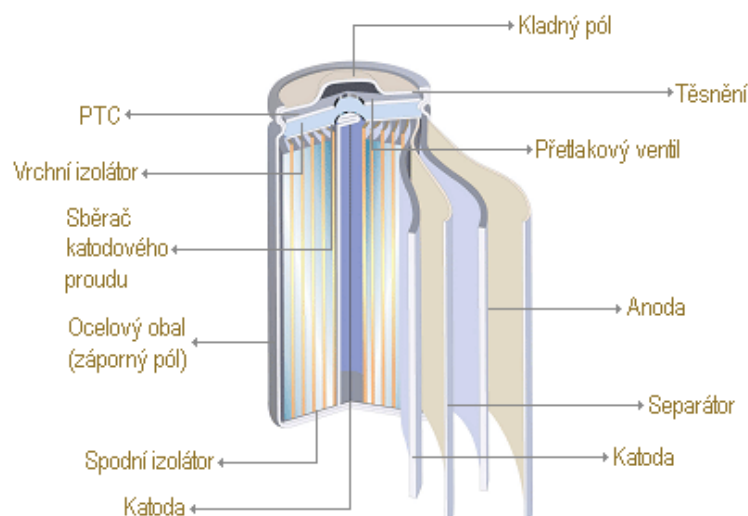
Li-ion akumulátory se realizují v cylindrickém, prizmatickém, knoflíkovém a pouch provedení.

2.4.1 Cylindrická

Válcová konstrukce je snadná na výrobu, má dobrou mechanickou odolnost, vydrží vyšší vnitřní tlaky bez deformace a má dobrou schopnost cyklování. Nevýhodou je především vyšší hmotnost a nízká efektivita využití místa pouzdra, jelikož obsahuje velké množství dutin. Průřez válcovým pouzdem Li-ion akumulátoru je na Obr. 2.7. [23]

Z prvků aktivní ochrany lze vyjmenovat například PTC regulaci. Principem je ohřátí PTC termistoru při průchodu nadproudu, vlivem toho stoupne odpor termistoru a sníží se množství průchozího proudu. To má za následek snížení oteplení termistoru, a tedy i samotného článku. Většina válcových článků obsahuje přetlakový ventil, kterým se upouští nebezpečný vnitřní tlak. Jednodušší akumulátory mají membránové těsnění, které při přetlaku praskne. Po prasknutí pak článek může vysychat. [23]

Typické použití je například u elektrického nářadí, lékařských nástrojů, notebooků, elektrických kol a další. Nejběžnější typ válcového pouzdra Li-ion akumulátoru je 18650. [23]



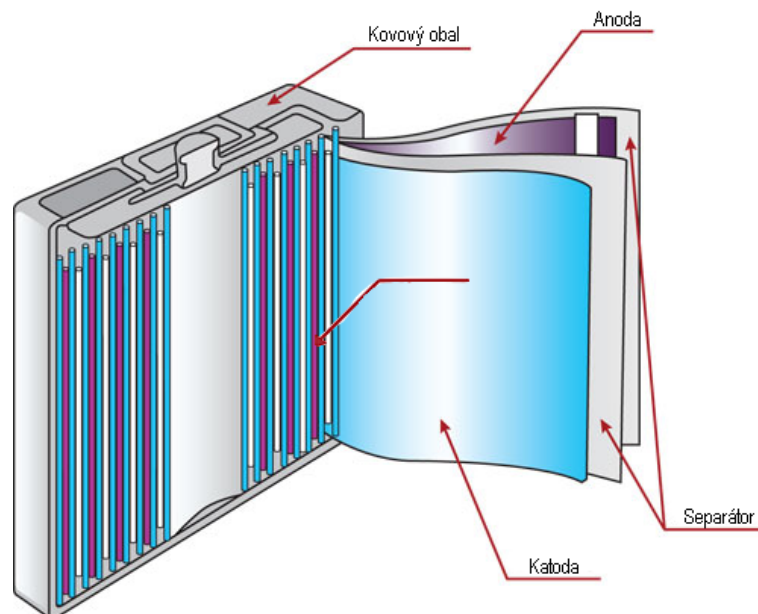
Obr. 2.7: Průřez cylindrickou konstrukcí akumulátoru [24]

2.4.2 Prizmatická (hranolová)

Hranolová konstrukce byla představena na začátku 90. let a uspokojuje poptávku po tenčích velikostech. Průřez akumulátorem v provedení hranolu je vidět na Obr. 2.8. Z pohledu efektivy využití prostoru pouzdra jsou optimálnější oproti válcové konstrukci. Nevýhodou je dražší výroba, špatná regulace teploty a menší počet cyklů než u cylindrického článku. [23]

Používají se především v mobilních telefonech, tabletech a nízkoprofilových přenosných počítačích. Dosahují kapacity od 800 mAh do desítek Ah. Neexistuje

univerzální formát a každý výrobce si navrhuje vlastní. Hranolové články jsou taktéž realizovány ve velkých svařovaných hliníkových pouzdrech, kdy dosahují kapacity kolem stovek Ah a používají se především pro hnací ústrojí u hybridních a elektrických automobilů. [23]

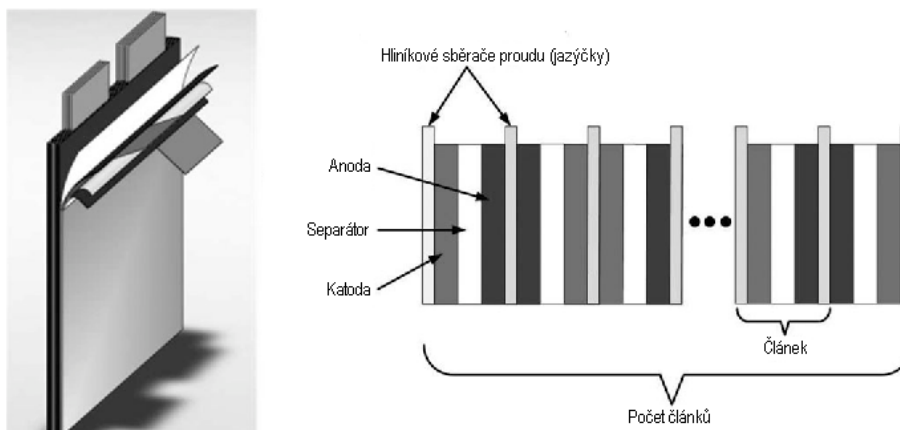


Obr. 2.8: Průřez prizmatickou konstrukcí akumulátoru [25]

2.4.3 Pouch

Roku 1995 byla představena konstrukce akumulátoru pouch, která se vyznačuje tím, že nemá klasické ploškové póly, ale tzv. praporce, které jsou přivařeny přímo na proudové kolektory. Články v provedení pouch jsou schopny dodávat vyšší proudy, dosahuje nejefektivnějšího využití prostoru (90 až 95 %) a má nižší hmotnost. Během prvních 500 cyklů je třeba počítat s přibližně 8 až 10 % zvětšením objemu pouzdra. Průřez akumulátorem v provedení pouch je vidět na Obr. 2.9. [23]

Používají se ve spotřební elektronice, vojenské technice, automobilech a dalších. Stejně jako u prizmatických pouzder ani zde nejsou standardizovány velikosti a výrobce si musí navrhnout vlastní. [23]



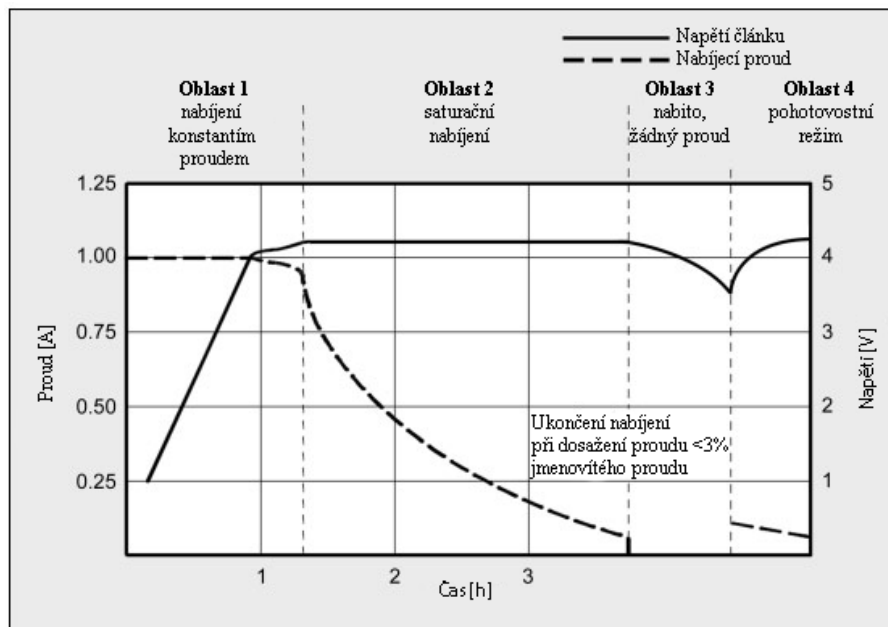
Obr. 2.9: Průřez akumulátorem v provedení pouch [26]

2.5 Zatěžování Li-ion akumulátorů

2.5.1 Nabíjení

Li-ion akumulátor s tradičními katodovými materiály jako kobalt, nikl, mangan a hliník se obvykle nabíjí na hodnotu napětí 4,2 V na článek. Tolerance je přibližně ± 50 mV. Některé typy se nabíjejí na 4,1 V, jiné vysokonapěťové zas na 4,3 V. Zvýšení napětí zvyšuje kapacitu, nicméně překročení napětí daného výrobcem baterii zatěžuje a ohrožuje bezpečnost. Doporučená rychlost nabíjení u běžných akumulátorů je mezi 0,5 C až 1 C. Běžně 0,8 C. Účinnost nabíjení je asi 99 % a článek zůstává během nabíjení chladný. [27]

Na Obr. 2.10 lze pozorovat průběh nabíjení Li-ion akumulátoru. V první fázi je přiváděn konstantní nabíjecí proud kdy akumulátor dosáhne vrcholu napětí. Při přivedení vyššího nabíjecího proudu v první fázi než běžně doporučeného 0,8C sice akumulátor dosáhne vrcholu rychleji, nicméně druhá fáze, kdy probíhá nasycení bude trvat o to déle. Během druhé fáze, tedy při nabíjení konstantním napětím probíhá pozvolné nabíjení akumulátoru. V momentě, kdy nabíjecí proud dosáhne hodnoty menší než 3 % jmenovitého nabíjecího proudu je nabíjení ukončeno. [27]

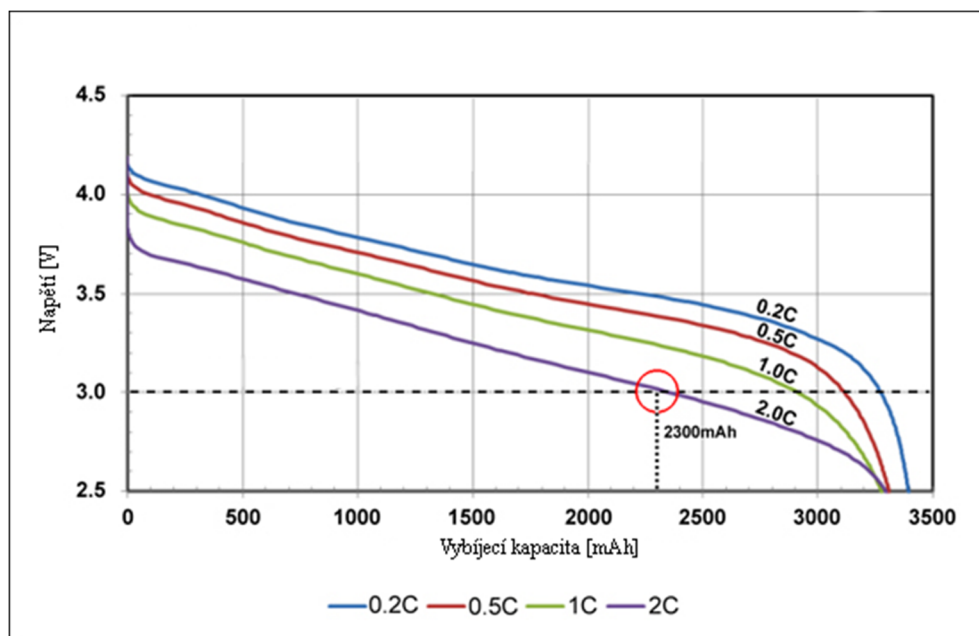


Obr. 2.10: Nabíjení Li-ion akumulátoru v režimu CCCV [27]

2.5.2 Vybíjení

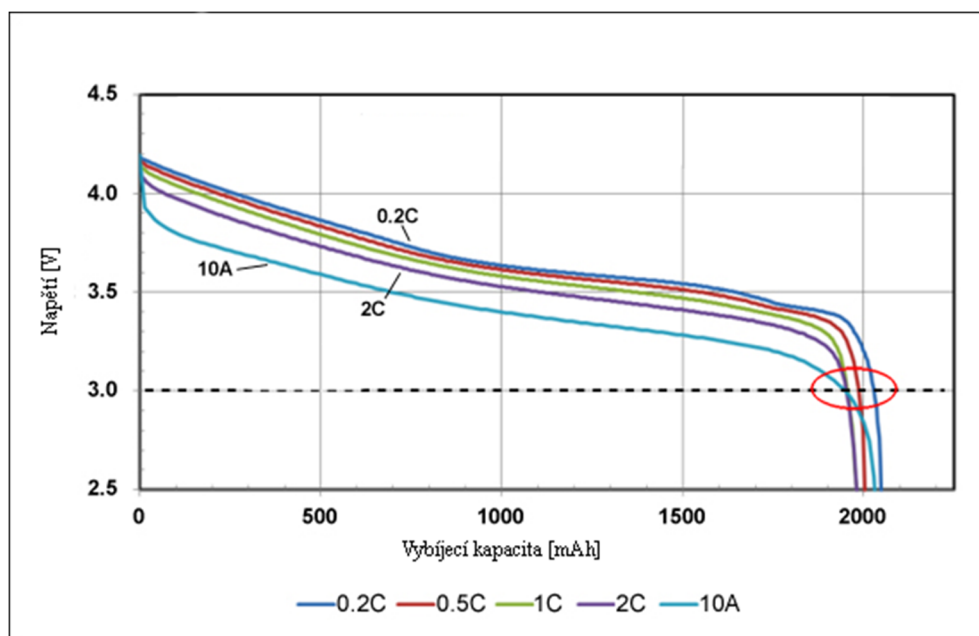
V počátku nebyly Li-ion akumulátory považovány za vhodné pro velké zatížení, nicméně postupem času se vyrovnaly robustním niklovým a olověným akumulátorům. Objevily se dva základní typy akumulátorů, kdy jeden je určen pro vysoko výkonné aplikace a druhý pro vysoko kapacitní aplikace. Hlavní rozdíly spočívají v kapacitě akumulátorů a velikosti dodávaného proudu. Většina Li-ion akumulátorů se za vybité považuje při hodnotě napětí článku kolem 3 V (liší se dle akumulátoru). Na této úrovni je spotřebováno 95 % energie a pokud by vybíjení pokračovalo, napětí by pak rapidně klesalo. Většina akumulátorů má však ochranné obvody, které zabráňují vybití článku pod tuto mez. [28]

Energetický Li-ion článek je optimalizován pro maximální kapacitu, a tedy dlouhou dobu provozu. Akumulátor NCR18650B firmy Panasonic, jehož vybíjecí charakteristiku lze pozorovat na Obr. 2.11, má vysokou kapacitu, která je nicméně závislá na vybíjecím proudu. Například při vybíjecím proudu 2 C, který je příliš velký a dosaženém napětí článku 3 V, které je již považováno za stav kdy je akumulátor vybitý, má kapacitu pouze 2,3 Ah oproti výrobcem udávané 3,2 Ah. [29]



Obr. 2.11: Vybíjecí charakteristika energetického článku NCR18650B firmy Panasonic [29]

Výkonový článek je optimalizován pro vyšší vybíjecí proudy, avšak daní za tuto výhodu je menší kapacita. Napájecí článek UR18650RX firmy Panasonic má kapacitu 1950 mAh, ale zatěžovací proud až 10 A, který je schopen snést bez výrazného snížení napětí. Vybíjecí charakteristiku tohoto článku lze pozorovat na Obr. 2.12. [29]



Obr. 2.12: Vybíjecí charakteristika výkonového článku UR18650RX firmy Panasonic [29]

2.6 Vliv teploty

Většinu akumulátorů lze nabíjet při teplotách v rozmezí 5 °C až 45 °C. Při teplotě pod 5 °C by nabíjecí proud Li-ion akumulátorů měl být snížen a při teplotě pod bodem mrazu již nabíjení není dovoleno ochrannými obvody. Při nabíjení pod bodem mrazu vzniká na anodě pokovení lithiem, které nelze cyklováním odstranit. Akumulátory s lithiovou vrstvou jsou zranitelnější vůči selhání, jsou-li vystaveny vibračním nebo jiným stresovým podmínkám. Další nevýhodou je, že při nižší teplotě je vyšší vnitřní odpor, což má za následek snížení napětí článku při velkém zatížení. Tento jev lze pozorovat například u automobilových akumulátorů. Vysoký zatěžovací proud, který se řádově pohybuje ve stovkách ampér, již při malém vnitřním odporu vytvoří velký úbytek napětí a automobil tak není možno nastartovat. Ve speciálních aplikacích jsou používány Li-ion akumulátory, které lze nabíjet až při -10 °C. [30]

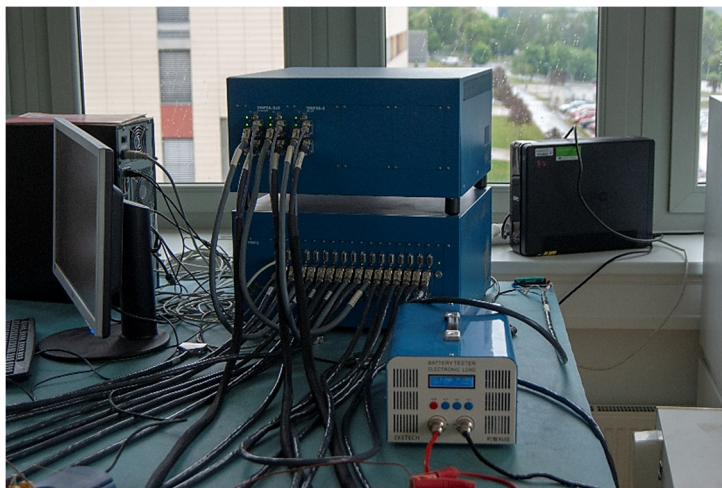
Naopak vyšší teploty zvyšují kapacitu Li-ion článku, čehož někteří výrobci využívají a baterie záměrně ohřívají. Nicméně dlouhodobé působení vysoké teploty snižuje celkový počet cyklů akumulátorů. Nabíjení a vybíjení při vyšších teplotách taktéž způsobuje hromadění plynu v akumulátorech a následné odvětrávání válcových článků a bobtnání pouzder. Ideální provozní teplota většiny akumulátorů je kolem 20 °C. [30,31]

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

V rámci praktické části této práce byly testovány dva akumulátory, přičemž u nich byla sledována změna jejich vlastností v závislosti na změně provozní teploty. V úvodu této kapitoly jsou popsány použité měřicí metody, přístroje a samotné akumulátory. Dále jsou shrnuty dosažené výsledky jednotlivých experimentů pro dané akumulátory.

3.1 Měřicí metody a přístroje

Pro všechna měření bylo využito laboratoře Ústavu technologie, vybavenou multikanálovým potenciostatem VMP 3 (viz. Obr. 3.1) firmy Bio-Logic Science Instruments®. Pro simulaci rozdílných teplot bylo využito mrazáku Venticell firmy BMT Medical Technology s.r.o. (viz. Obr. 3.2).



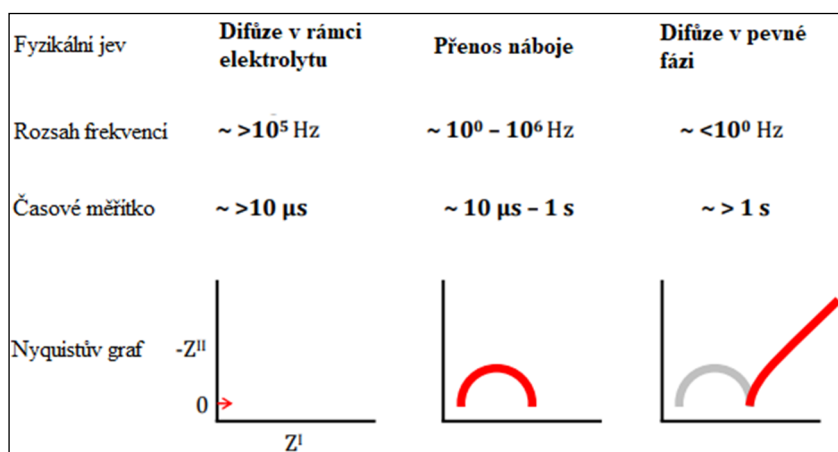
Obr. 3.1: Multikanálový potenciostat VMP 3 firmy Bio-Logic Science Instruments®



Obr. 3.2: Mrazák Venticell firmy BMT

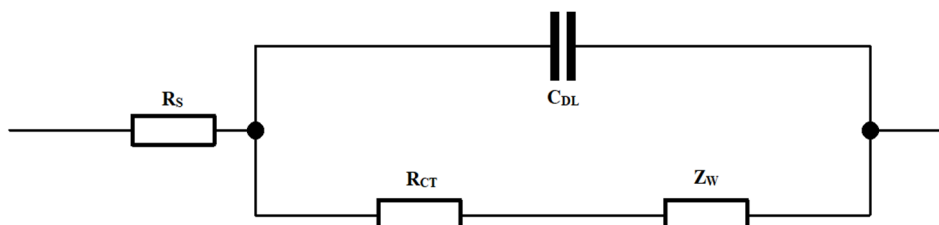
3.1.1 Elektrochemická impedanční spektroskopie (EIS)

EIS metoda měření impedance spočívá v přiložení střídavého signálu (5 až 10 mV) v širokém frekvenčním rozsahu (0,01 až 1 MHz) a následně je spočítána např. Nyquistova impedance. Na Obr. 3.3 si lze všimnout, že Nyquistův graf počítá se třemi ději v akumulátoru. V prvním, což je difúze v rámci elektrolytu se uplatňuje pouze odpor elektrolytu a na výsledném grafu tvoří pouze posun v rámci osy X. V druhém ději, tedy při samotném přenosu náboje se uplatňuje paralelní kombinace odporu R_{CT} a C_{DL} jenž tvoří v Nyquistově grafu půlkruh. Pro naše potřeby se tedy dá jako odpor akumulátoru považovat posun v rámci osy X do druhého bodu půlkruhu. Difúzi v pevné fázi modeluje warburg Z_W . [7][38]



Obr. 3.3: Nyquistův graf pro ekvivalentní obvod na Obr. 3.1. [38]

Pokud bychom uvažovali ideální akumulátor, tak hodnota jeho odporu by byla čistě lineární. Náhradní schéma takového akumulátoru by byl jen rezistor. V případě reálného akumulátoru je třeba zahrnout další složky (viz. Obr. 3.4) tvořící výslednou impedanci. Rezistor R_s představuje odpor elektrolytu, kondenzátor C_{DL} představuje kapacitu elektrické dvojvrstvy, rezistor R_{CT} představuje odpor přenosu náboje a impedance Z_W představuje tzv. warburg, jenž je tvořen sériovou kombinací rezistoru a kondenzátoru. Warburg slouží k modelování difuze iontů. [7] [36]



Obr. 3.4: Randelsův ekvivalentní obvod pro EIS [7]

3.1.2 Galvanostatické cyklování (GCPL)

Tato metoda je užívána k simulaci cyklování akumulátoru, kdy je vybíjen a nabíjen konstantním proudem. Zaznamenávána je časová závislost změny potenciálu akumulátoru. Konstantní proud je určen jako násobek nominální kapacity udané výrobcem akumulátoru. Tento proud se značí C, přičemž při použití proudu 1 C je náboj dodaný akumulátorem za 1 hodinu roven jeho kapacitě. Nabíjení i vybíjení je omezeno tzv. cut-off napětím určeným výrobcem. Akumulátor se tedy po celou dobu cyklování pohybuje v daném rozmezí potenciálů, aby nedošlo k jeho poškození. Galvanostatické cyklování slouží ke zjištění různých vlastností akumulátoru, jako je jeho kapacita, stabilita, účinnost. Tyto vlastnosti lze tedy sledovat při různém zatížení nebo například různé provozní teplotě, což je využito v našem případě. [36]

3.2 Použité akumulátory

Zvoleny byly dva akumulátory s rozdílnými materiály katody. První z nich je akumulátor firmy Samsung založen na materiálu NMC. Druhý je akumulátor firmy Drypower založen na materiálu LFP. Oba akumulátory mají podobné parametry, co se zátěže týče, tzn. podobné zatěžovací proudy, provozní teploty. Rozdílná kapacita je způsobena rozdílnými materiály, přičemž materiál LFP by měl lépe zvládat vyšší výkony. Stejná mají taktéž válcová pouzdra typu 18650, která mimo jiné používá i firma Tesla pro akumulátory do svých elektromobilů. Sledování akumulátorů z hlediska teploty je podobné například právě u elektromobilů, které se pohybují v náročných prostředích a jejich akumulátory jsou tím značně zatěžovány. Taktéž je nutno říct, že akumulátory elektromobilů jsou považovány za nedostatečné již v momentě, kdy jejich kapacita poklesla na zhruba 70-80% nominální kapacity. Následně je nutno hledat jejich další možné využití.

3.2.1 Samsung INR18650-20R

Tento akumulátor byl vybrán pro dobré renomé firmy Samsung a z testování jsou očekávány podobné parametry jako výrobce udává v technickém listu. Nicméně není zde nic uvedeno například o vnitřní impedanci, celkovém počtu cyklů či účinnosti akumulátoru. Takové parametry jsou důležité z hlediska použití akumulátoru v různých zařízeních. V neposlední řadě se v technických listech ne vždy objevují přesné, ale mnohdy i zavádějící informace. V Tab. 3.1 a Tab. 3.2 jsou zobrazeny informace o akumulátoru z technického listu.

Tab. 3.1: Výběr důležitých parametrů z datasheetu akumulátoru Samsung INR18650-20R [40]

Nominální vybíjecí kapacita	2000 mAh
Standardní nabíjení	CCCV, 0,5 C, 4,2V (100 mA) cut-off
Standardní vybíjení	0,2 C, 2,5 V cut-off
Maximální vybíjecí proud	22 A (11 C)
Kapacita po 250 cyklech při 25 °C	≥ 1,200 mAh
Provozní teplota	Nabíjení: 0 °C až 50 °C
	Vybíjení: -20 °C až 75 °C

Tab. 3.2: Změna kapacity v závislosti na teplotě akumulátoru Samsung INR18650-20R [40]

	Vybíjení					Nabíjení				
Teplota	-20 °C	-10 °C	0 °C	25 °C	60 °C	0 °C	5 °C	25 °C	45 °C	50 °C
Kapacita	60 %	75 %	80 %	100 %	100 %	80 %	90 %	100 %	95 %	95 %

3.2.2 Drypower IFR18650PC

Firma Drypower je oproti Samsungu méně známá, byť to může být čistě subjektivní pocit, a jsou tedy očekávány horší výsledky jak vůči datasheetu daného akumulátoru, tak vůči akumulátoru firmy Samsung. Stejně jako u Samsungu, ani datasheet akumulátoru

IFR18650PC není úplný a chybí zde například informace o změně kapacity s různou provozní teplotou, celkovém počtu cyklů, účinnosti a podobně. V Tab. 3.3 jsou zobrazeny informace o akumulátoru z technického listu.

Tab. 3.3: Výběr důležitých parametrů z datasheetu akumulátoru Drypower IFR18650PC [39]

Nominální vybíjecí kapacita	1150 mAh
Standardní nabíjení	CCCV, 1 C, 3,65V cut-off
Standardní vybíjení	0,2 C, 2 V cut-off
Maximální vybíjecí proud	23 A (20 C)
Počet cyklů při standardním užití	≥ 2000
Provozní teplota	Nabíjení: -10 °C až 45 °C
	Vybíjení: -20 °C až 60 °C
Vnitřní impedance při 1kHz	$\leq 15 \text{ m}\Omega$

3.3 Postup měření

Oba akumulátory byly připojeny na potenciostat VMP3 firmy Bio-Logic Science Instruments® a v obslužném programu EC-Lab byly nastaveny požadované měřicí metody. U každého akumulátoru probíhalo měření po 10 cyklech v rozmezí teplot 40 °C až -30 °C. Před a po každé sadě 10 cyklů byla změřena impedance elektrochemickou impedanční spektroskopií. Tato data byla následně zpracována v programu EC-Lab kde byla vykreslena Nyquistova charakteristika, tato pak byla přenesena do MS Excel a zpracována do výsledného grafu. Samotných 10 cyklů probíhalo pomocí metody galvanostatického cyklování. V programu EC-Lab byly vyhodnocovány nabíjecí a vybíjecí charakteristiky posledního cyklu v dané sadě, změna kapacity a účinnosti v závislosti na počtu cyklů. V MS Excel pak byly opět zpracovány výsledné grafy. V Tab. 3.4 jsou uvedeny nastavené parametry pro každý akumulátor a metodu měření.

Tab. 3.4: Nastavené parametry pro měření metodami EIS a GCPL

Samsung INR18650-20R				Drypower IFR18650PC			
EIS		GCPL		EIS		GCPL	
f	30 mHz – 1 Mhz	$I_{\text{NAB/VYB}}$	0,2 C (400 mA)	f	30 mHz – 1 Mhz	$I_{\text{NAB/VYB}}$	0,2 C (230 mA)
U_{SIN} [mV]	10	$U_{\text{CUT-OFF/NAB}}$ [V]	4,2	U_{SIN} [mV]	10	$U_{\text{CUT-OFF/NAB}}$ [V]	3,65
U_{ROZSAH} [V]	0 - 5	$U_{\text{CUT-OFF/VYB}}$ [V]	2,5	U_{ROZSAH} [V]	0 - 5	$U_{\text{CUT-OFF/VYB}}$ [V]	2
		U_{ROZSAH} [V]	0 - 5			U_{ROZSAH} [V]	0 - 5

4 VÝSLEDKY MĚŘENÍ

4.1 GCPL

V rámci této kapitoly jsou analyzovány hodnoty zjištěné pomocí galvanostatického cyklování. První sledovanou hodnotou je kapacita, jenž je zprůměrovaná z celkového počtu cyklů pro každou teplotu. Tato průměrná kapacita je následně porovnána s nominální kapacitou uvedenou v datasheetu výrobce. Dalším sledovaným parametrem je účinnost, jenž vyjadřuje rozdíl dodané energie do akumulátoru a z něj vydané. Taktéž je vyjádřena procentuální změna kapacity v rámci prvního a posledního cyklu v dané sadě měření.

4.1.1 Referenční hodnoty při pokojové teplotě (23 °C)

Z prvních 10 cyklů při pokojové teplotě byly zjištěny základní parametry obou akumulátorů, přičemž tyto parametry lze pozorovat v Rozdíl napětí $\Delta U_{50\%}$ vybíjecího a nabíjecího průběhu akumulátoru v polovině kapacity činí 149 mV.

Tab. 4.1.

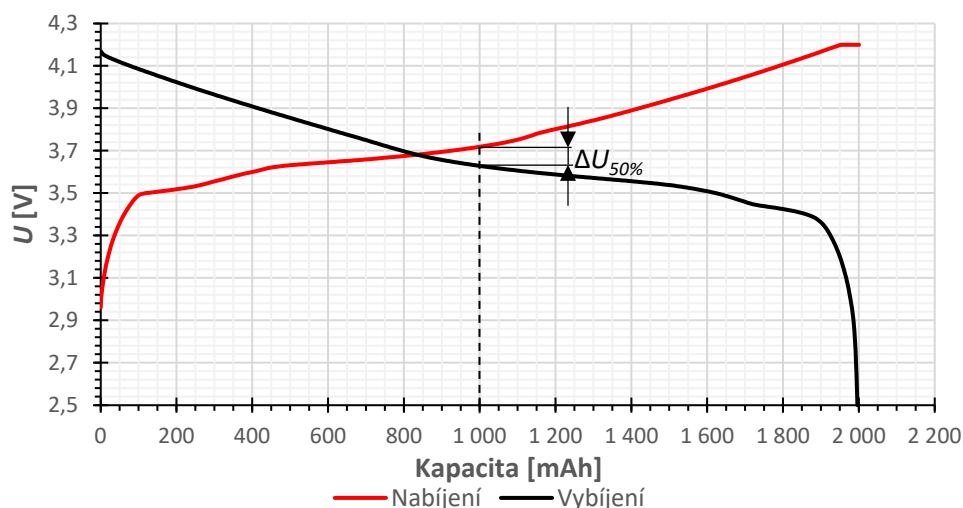
V případě akumulátoru Samsung INR18650-20R lze vidět, že průměrná kapacita z prvních 10 cyklů byla 1993 mAh a průměrná účinnost činila 99,91 %. Odchylka od hodnoty nominální kapacity δ_c uvedené v datasheetu výrobce činí -0,5 %. Nárůst kapacity mezi 1. a 10. cyklem činí 0,6 %. Rozdíl napětí $\Delta U_{50\%}$ vybíjecího a nabíjecího průběhu akumulátoru v polovině kapacity činí 91 mV.

V případě akumulátoru Drypower IFR18650PC lze vidět, že průměrná kapacita z prvních 10 cyklů byla 1114 mAh a průměrná účinnost činila 99,75 %. Odchylka od hodnoty nominální kapacity δ_c uvedené v datasheetu výrobce činí -3,1 %. Nárůst kapacity mezi 1. a 10. cyklem činí 0,1 %. Rozdíl napětí $\Delta U_{50\%}$ vybíjecího a nabíjecího průběhu akumulátoru v polovině kapacity činí 149 mV.

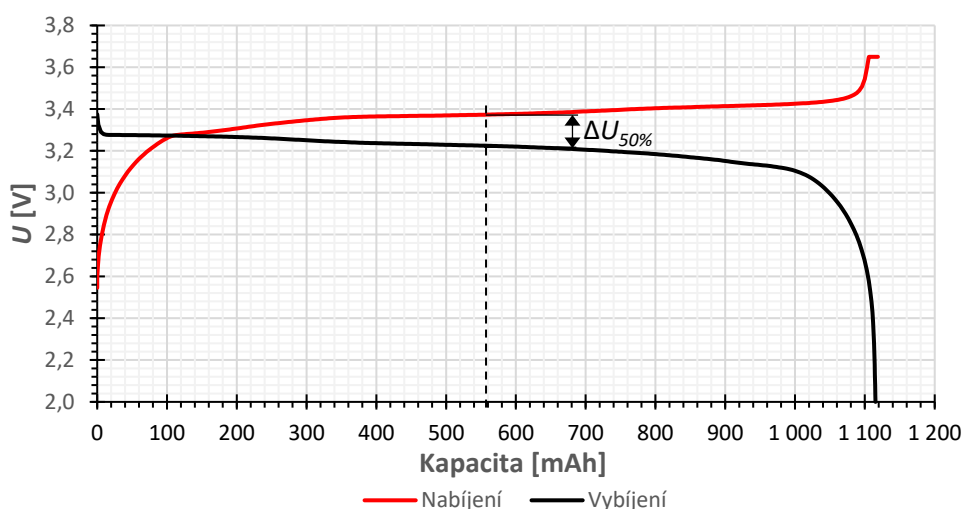
Tab. 4.1: Referenční hodnoty akumulátorů po první sadě cyklů

Hodnota	Samsung INR18650-20R	Drypower IFR18650PC
Kapacita [mAh] / δ_c [%]	1993 / - 0,5	1114 / - 3,1
Účinnost [%]	99,91	99,75
Změna kapacity 1. a 10. cyklu [%]	+ 0,6	+ 0,1
$\Delta U_{50\%}$ [mV]	91	149

V grafech 4.1 a 4.2 lze pozorovat nabíjecí a vybíjecí charakteristiku akumulátorů, hodnota $\Delta U_{50\%}$ značí růst vnitřního odporu akumulátoru, jenž je způsoben degradací vnitřních materiálů. Zmíněné grafy jsou z 10. cyklu měření



Graf 4.1: Nabíjecí/vybíjecí charakteristika při 23 °C, Samsung INR18650-20R



Graf 4.2: Nabíjecí/vybíjecí charakteristika při 23 °C, Drypower IFR18650PC

4.1.2 Naměřené hodnoty při teplotě 40 °C

Dalších 10 cyklů bylo měřeno při teplotě 40 °C. Zjištěné hodnoty lze pozorovat v Tab. 4.2.

V případě akumulátoru Samsung INR18650-20R lze vidět, že průměrná kapacita mezi 10. a 20. cyklem je 2023 mAh a průměrná účinnost činí 99,79 %. Odchylka od hodnoty nominální kapacity δ_c uvedené v datasheetu výrobce činí +1,2 %. Pokles kapacity mezi 10. a 20. cyklem činí 0,4 %. Rozdíl napětí $\Delta U_{50\%}$ vybíjecího a nabíjecího průběhu akumulátoru v polovině kapacity činí 85 mV.

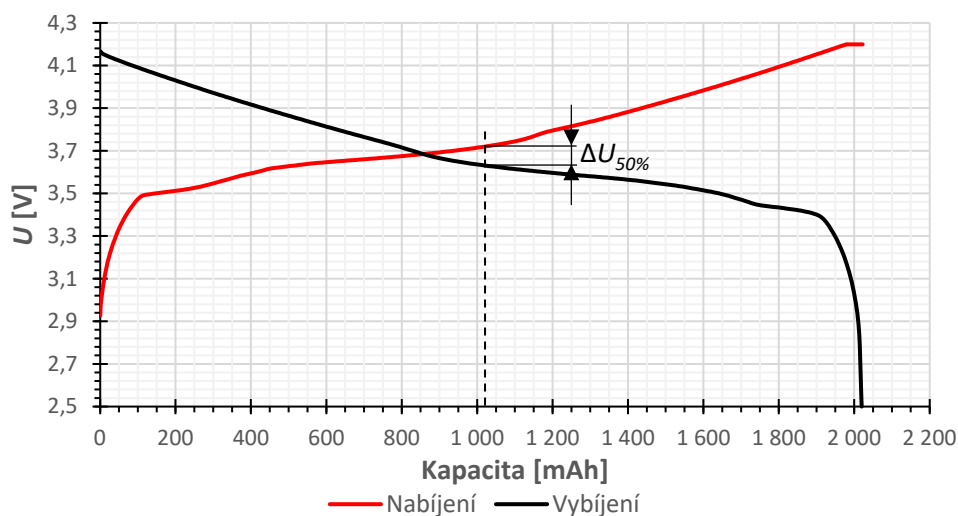
V případě akumulátoru Drypower IFR18650PC lze vidět, že průměrná kapacita mezi 10. a 20. cyklem je 1135 mAh a průměrná účinnost činí 99,69 %. Odchylka od hodnoty nominální kapacity δ_c uvedené v datasheetu výrobce činí -1,3 %. Pokles kapacity mezi 10. a 20. cyklem činí 0,3 %. Rozdíl napětí $\Delta U_{50\%}$ vybíjecího a nabíjecího

průběhu akumulátoru v polovině kapacity činí 106 mV.

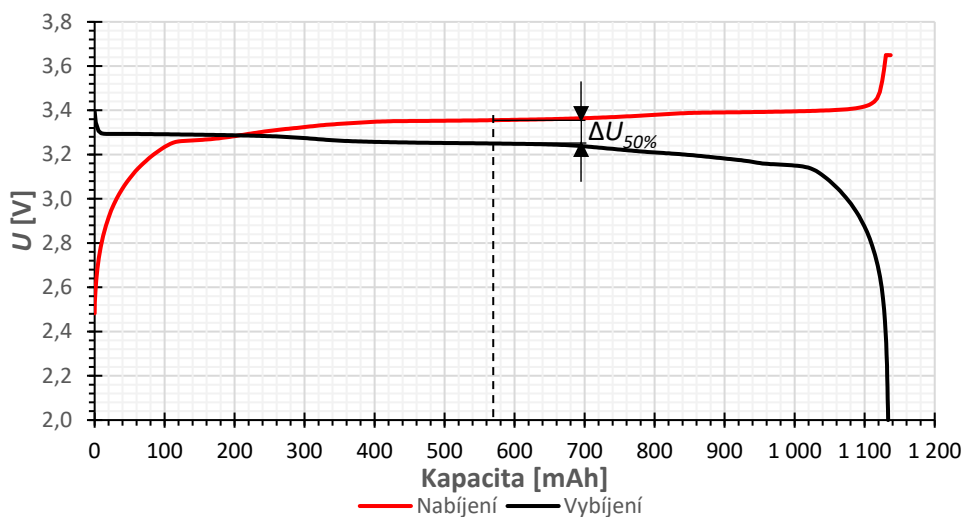
Tab. 4.2: Naměřené hodnoty při teplotě 40 °C

Parametr	Samsung INR18650-20R	Drypower IFR18650PC
Kapacita [mAh] / δ_c [%]	2023 / + 1,2	1135 / - 1,3
Účinnost [%]	99,79	99,69
Změna kapacity 10. a 20. cyklu [%]	- 0,4	- 0,3
$\Delta U_{50\%}$ [mV]	85	106

V grafech 4.3 a 4.4 lze pozorovat nabíjecí a vybíjecí charakteristiku akumulátorů pro teplotu 40 °C. Zmíněné grafy jsou z 20. cyklu měření.



Graf 4.3: Nabíjecí/vybíjecí charakteristika při 40 °C, Samsung INR18650-20R



Graf 4.4: Nabíjecí/vybíjecí charakteristika při 40 °C, Drypower IFR18650PC

4.1.3 Naměřené hodnoty při pokojové teplotě (23 °C) po 40 °C

Cykly 20 až 30 byly měřeny při pokojové teplotě 23 °C. Zjištěné hodnoty lze pozorovat v Tab. 4.3 Tab. 4.2.

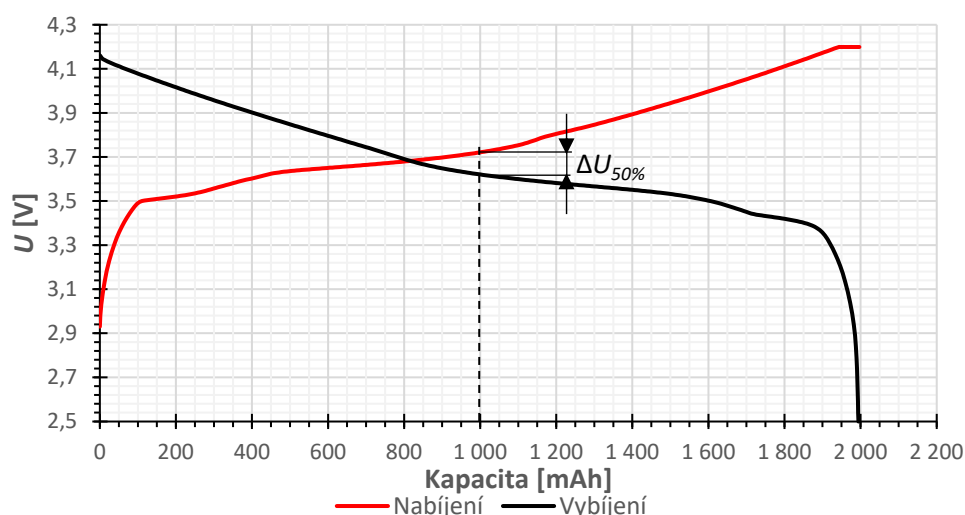
V případě akumulátoru Samsung INR18650-20R lze vidět, že průměrná kapacita mezi 20. a 30. cyklem je 1997 mAh a průměrná účinnost činí 99,86 %. Odchylka od hodnoty nominální kapacity δ_c uvedené v datasheetu výrobce činí -0,15 %. Pokles kapacity mezi 20. a 30. cyklem činí 0,5 %. Rozdíl napětí $\Delta U_{50\%}$ vybíjecího a nabíjecího průběhu akumulátoru v polovině kapacity činí 100 mV.

V případě akumulátoru Drypower IFR18650PC lze vidět, že průměrná kapacita mezi 20. a 30. cyklem je 1121 mAh a průměrná účinnost činí 99,74 %. Odchylka od hodnoty nominální kapacity δ_c uvedené v datasheetu výrobce činí -1,3 %. Pokles kapacity mezi 20. a 30. cyklem činí 0,4 %. Rozdíl napětí $\Delta U_{50\%}$ vybíjecího a nabíjecího průběhu akumulátoru v polovině kapacity činí 148 mV.

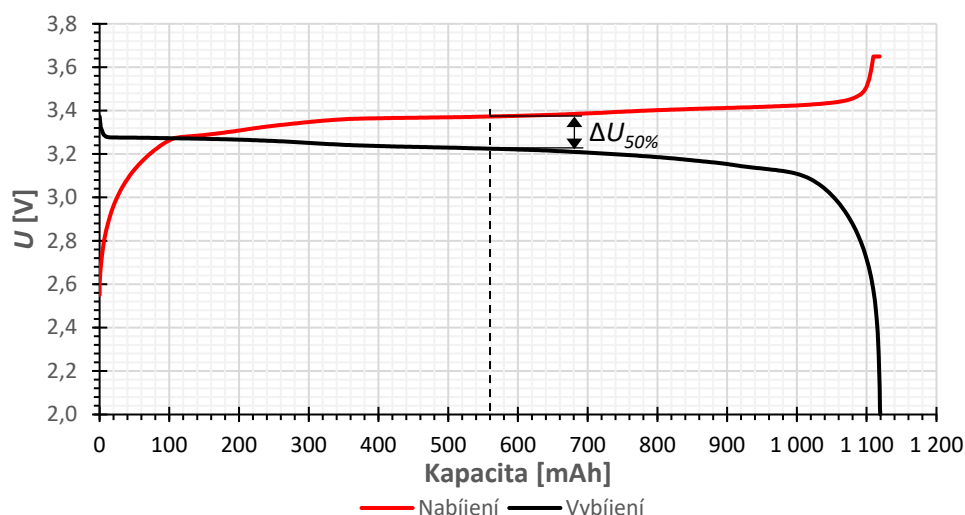
Tab. 4.3: Naměřené hodnoty při pokojové teplotě 23 °C po 40 °C

Parametr	Samsung INR18650-20R	Drypower IFR18650PC
Kapacita [mAh] / δ_c [%]	1997 / - 0,15	1121 / - 2,5
Účinnost [%]	99,86	99,74
Změna kapacity 20. a 30. cyklu [%]	- 0,5	- 0,4
$\Delta U_{50\%}$ [mV]	100	148

V grafech 4.5 a 4.6 lze pozorovat nabíjecí a vybíjecí charakteristiku akumulátorů pro pokojovou teplotu 23 °C po teplotě 40 °C. Zmíněné grafy jsou z 30. cyklu měření.



Graf 4.5: Nabíjecí/vybíjecí charakteristika při 23 °C po 40 °C, Samsung INR18650-20R



Graf 4.6: Nabíjecí/vybíjecí charakteristika při 23 °C po 40 °C, Drypower IFR18650PC

4.1.4 Naměřené hodnoty při teplotě -5 °C

Cykly 30 až 40 byly měřeny při teplotě -5 °C. Zjištěné hodnoty lze pozorovat v Tab. 4.4.

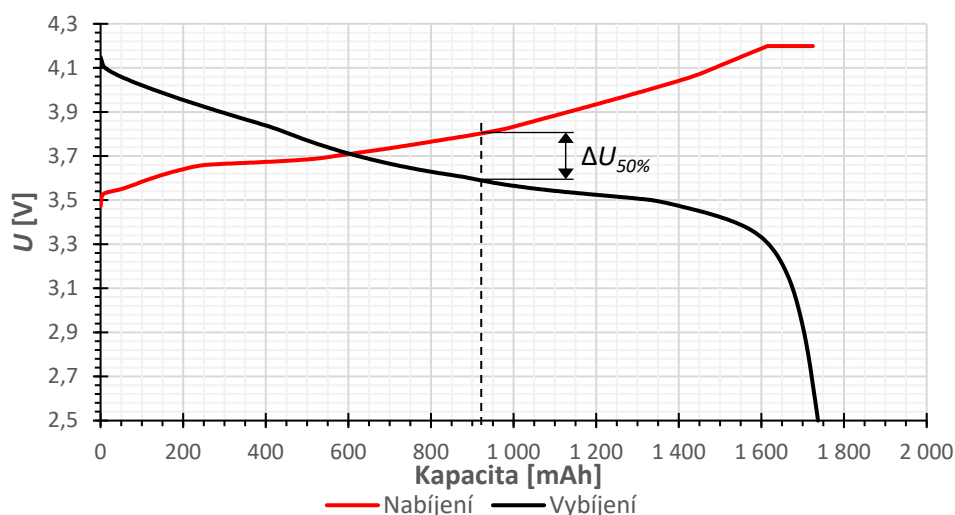
V případě akumulátoru Samsung INR18650-20R lze vidět, že průměrná kapacita mezi 30. a 40. cyklem je 1724 mAh a průměrná účinnost činí 98,61 %. Odchylka od hodnoty nominální kapacity δ_c uvedené v datasheetu výrobce činí -13,8 %. Nárůst kapacity mezi 30. a 40. cyklem činí 1,2 %. Rozdíl napětí $\Delta U_{50\%}$ vybíjecího a nabíjecího průběhu akumulátoru v polovině kapacity činí 173 mV.

V případě akumulátoru Drypower IFR18650PC lze vidět, že průměrná kapacita mezi 30. a 40. cyklem je 953,6 mAh a průměrná účinnost činí 98,43 %. Odchylka od hodnoty nominální kapacity δ_c uvedené v datasheetu výrobce činí -17,1 %. Pokles kapacity mezi 30. a 40. cyklem činí 7,8 %. Rozdíl napětí $\Delta U_{50\%}$ vybíjecího a nabíjecího průběhu akumulátoru v polovině kapacity činí 440 mV.

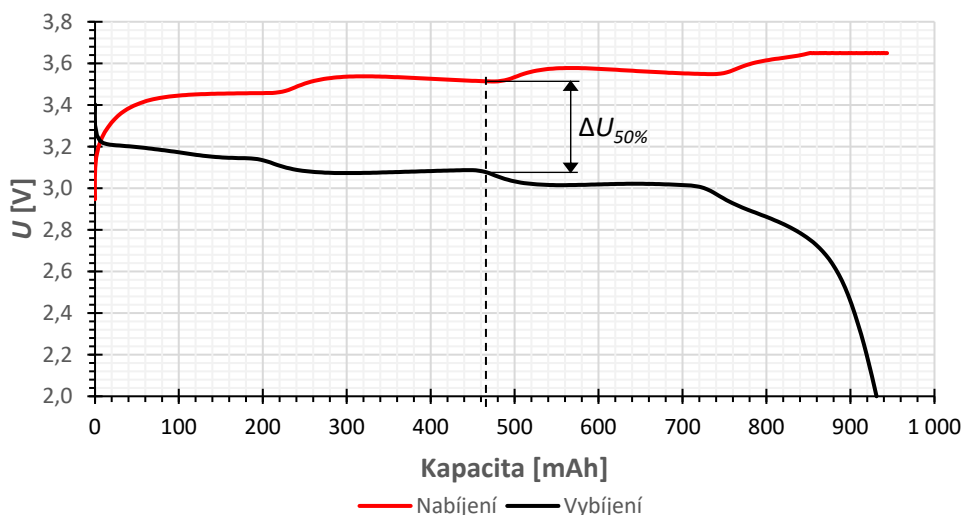
Tab. 4.4: Naměřené hodnoty při teplotě -5 °C

Parametr	Samsung INR18650-20R	Drypower IFR18650PC
Kapacita [mAh] / δ_c [%]	1724 / - 13,8	953,6 / - 17,1
Účinnost [%]	98,61	98,43
Změna kapacity 30. a 40. cyklu [%]	+ 1,2	- 7,8
$\Delta U_{50\%}$ [mV]	173	440

V grafech 4.7 a 4.8 lze pozorovat nabíjecí a vybíjecí charakteristiku akumulátorů pro teplotu -5 °C. Přičemž u akumulátoru firmy Drypower jsou patrné zvlnění související s přechody jednotlivých stupňů nabití záporné elektrody, což je dáno rostoucím vnitřním odporem článku a pomalou kinetickou reakcí především na straně anody. Zmíněné grafy jsou z 40. cyklu měření.



Graf 4.7: Nabíjecí/vybíjecí charakteristika při -5 °C, Samsung INR18650-20R



Graf 4.8: Nabíjecí/vybíjecí charakteristika při -5 °C, Drypower IFR18650PC

4.1.5 Naměřené hodnoty při pokojové teplotě (23 °C) po -5 °C

Cykly 40 až 50 byly měřeny při pokojové teplotě 23 °C po -5 °C. Zjištěné hodnoty lze pozorovat v Tab. 4.5.

V případě akumulátoru Samsung INR18650-20R lze vidět, že průměrná kapacita mezi 40. a 50. cyklem je 1996 mAh a průměrná účinnost činí 99,85 %. Odchylka od hodnoty nominální kapacity δc uvedené v datasheetu výrobce činí -0,2 %. Pokles kapacity mezi 40. a 50. cyklem činí 0,3 %. Rozdíl napětí $\Delta U_{50\%}$ vybíjecího a nabíjecího průběhu akumulátoru v polovině kapacity činí 89 mV.

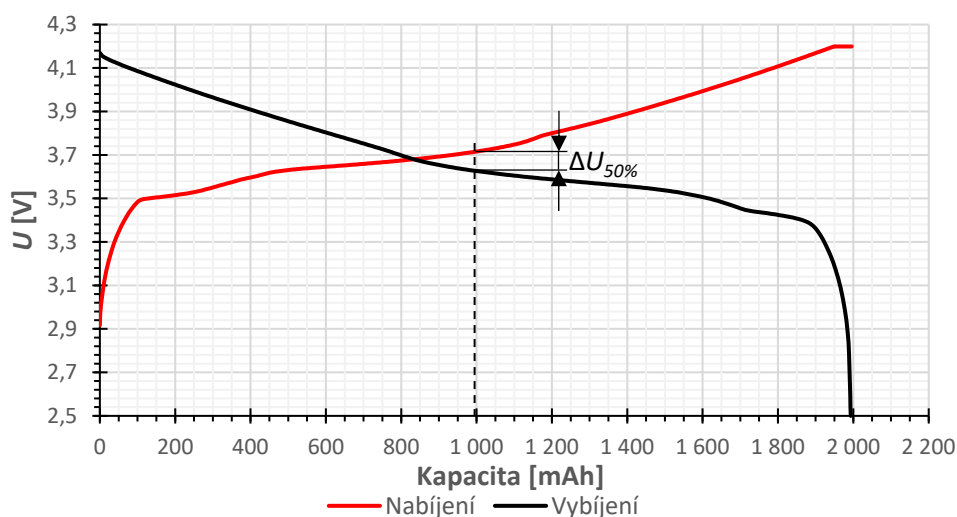
V případě akumulátoru Drypower IFR18650PC lze vidět, že průměrná kapacita mezi 40. a 50. cyklem je 1027 mAh a průměrná účinnost činí 99,71 %. Odchylka od hodnoty nominální kapacity δc uvedené v datasheetu výrobce činí -10,7 %. Nárůst kapacity mezi 40. a 50. cyklem činí 0,2 %. Rozdíl napětí $\Delta U_{50\%}$ vybíjecího a nabíjecího

průběhu akumulátoru v polovině kapacity činí 149 mV.

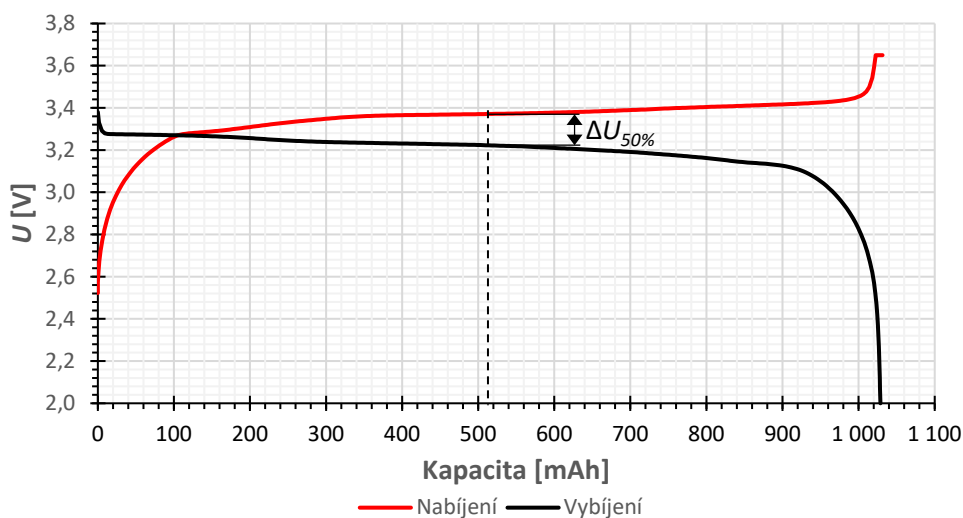
Tab. 4.5: Naměřené hodnoty při pokojové teplotě 23 °C po -5 °C

Parametr	Samsung INR18650-20R	Drypower IFR18650PC
Kapacita [mAh] / δ_c [%]	1996 / - 0,2	1027 / - 10,7
Účinnost [%]	99,85	99,71
Změna kapacity 40. a 50. cyklu [%]	- 0,3	+ 0,2
$\Delta U_{50\%}$ [mV]	89	149

V grafech 4.9 a 4.10 lze pozorovat nabíjecí a vybíjecí charakteristiku akumulátorů pro pokojovou teplotu 23 °C po -5 °C. Charakteristiky se po cyklování při -5 °C vrátili zpět a průběhy jsou totožné jako v předchozím cyklování za pokojové teploty. Zmíněné grafy jsou z 50. cyklu měření.



Graf 4.9: Nabíjecí/vybíjecí charakteristika při 23 °C po -5 °C, Samsung INR18650-20R



Graf 4.10: Nabíjecí/vybíjecí charakteristika při 23 °C po -5 °C, Drypower IFR18650PC

4.1.6 Naměřené hodnoty při teplotě -10 °C

Cykly 50 až 60 byly měřeny při teplotě -10 °C. Zjištěné hodnoty lze pozorovat v Tab. 4.6.

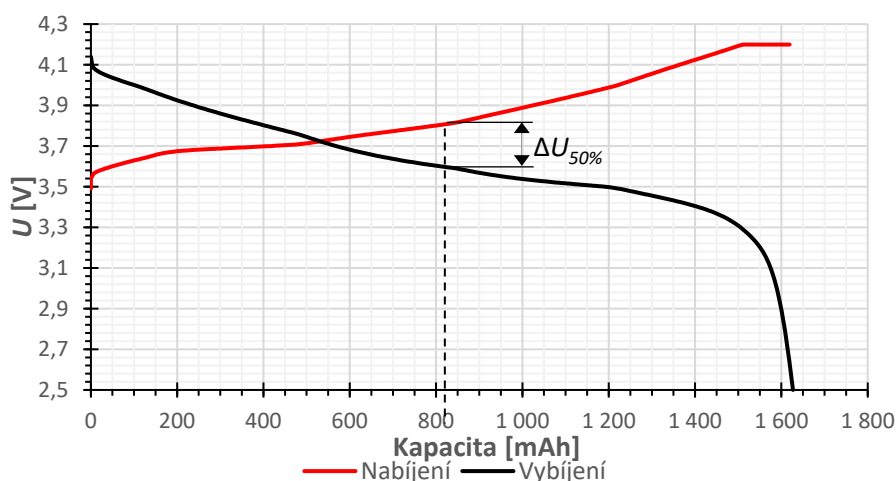
V případě akumulátoru Samsung INR18650-20R lze vidět, že průměrná kapacita mezi 50. a 60. cyklem je 1632 mAh a průměrná účinnost činí 99,86 %. Výrobce uvádí, že při teplotě -10 °C má kapacita poklesnout na 75 % nominální kapacity tedy 1500 mAh (viz. Tab. 3.2). Odchylka od hodnoty nominální kapacity δc uvedené v datasheetu výrobce činí -18,4 %. Pokles kapacity mezi 50. a 60. cyklem činí 1,3 %. Rozdíl napětí $\Delta U_{50\%}$ vybíjecího a nabíjecího průběhu akumulátoru v polovině kapacity činí 203 mV.

V případě akumulátoru Drypower IFR18650PC lze vidět, že průměrná kapacita mezi 50. a 60. cyklem je 727,7 mAh a průměrná účinnost činí 94,87 %. Pokles účinnosti je jasně patrný a tím dochází k růstu ztrát. Odchylka od hodnoty nominální kapacity δc uvedené v datasheetu výrobce činí -36,7 %. Pokles kapacity mezi 50. a 60. cyklem činí 36,4 %. Rozdíl napětí $\Delta U_{50\%}$ vybíjecího a nabíjecího průběhu akumulátoru v polovině kapacity činí 644 mV.

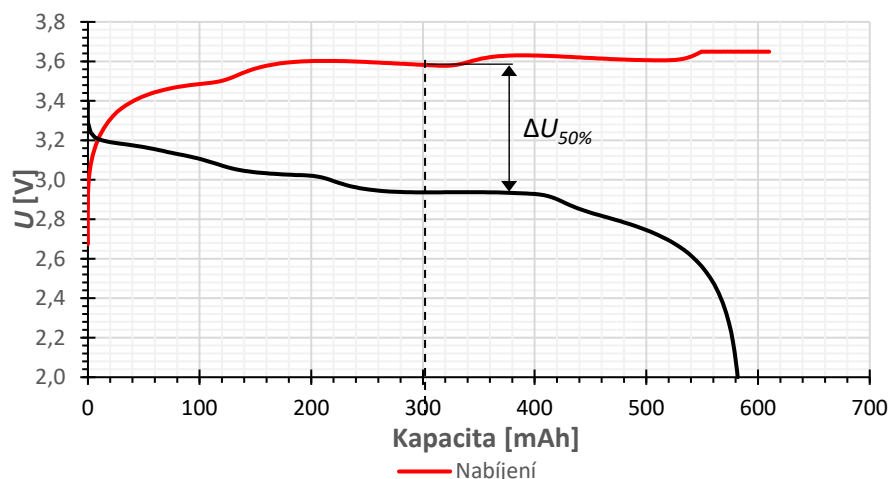
Tab. 4.6: Naměřené hodnoty při teplotě -10 °C

Parametr	Samsung INR18650-20R	Drypower IFR18650PC
Kapacita [mAh] / δc [%]	1632 / -18,4	727,7 / - 36,7
Účinnost [%]	98,28	94,87
Změna kapacity 50. a 60. cyklu [%]	- 1,3	- 36,4
$\Delta U_{50\%}$ [mV]	203	644

V grafech 4.11 a 4.12 lze pozorovat nabíjecí a vybíjecí charakteristiku akumulátorů pro teplotu -10 °C. U akumulátoru Drypower jsou opět patrné vlny související s přechody jednotlivých stavů anody. Zmíněné grafy jsou z 60. cyklu měření.



Graf 4.11: Nabíjecí/vybíjecí charakteristika při -10 °C, Samsung INR18650-20R



Graf 4.12: Nabíjecí/vybíjecí charakteristika při -10 °C, Drypower IFR18650PC

4.1.7 Naměřené hodnoty při pokojové teplotě (23 °C) po -10 °C

Cykly 60 až 70 byly měřeny při pokojové teplotě 23 °C po -10 °C. Zjištěné hodnoty lze pozorovat v Tab. 4.7.

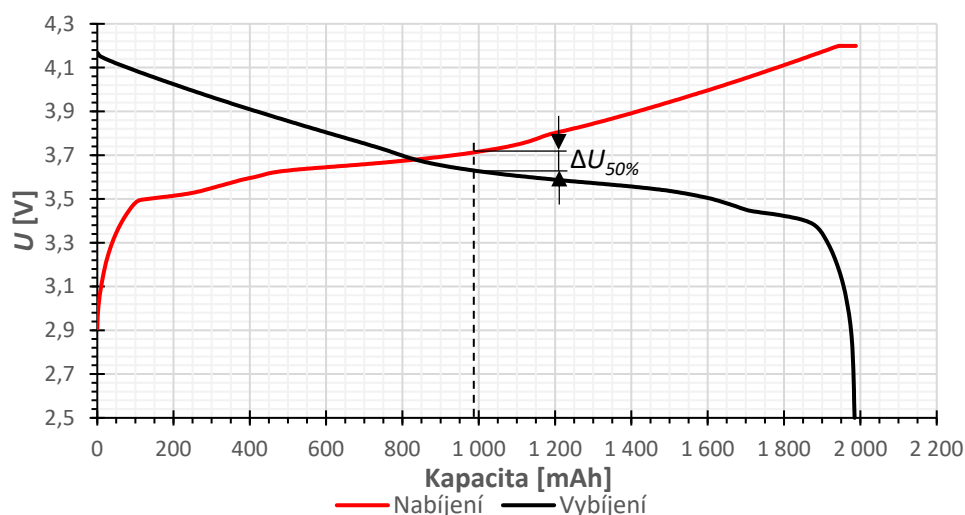
V případě akumulátoru Samsung INR18650-20R lze vidět, že průměrná kapacita mezi 60. a 70. cyklem je 1988 mAh a průměrná účinnost činí 99,86 %. Odchylka od hodnoty nominální kapacity δ_c uvedené v datasheetu výrobce činí -0,6 %. Pokles kapacity mezi 60. a 70. cyklem činí 0,3 %. Rozdíl napětí $\Delta U_{50\%}$ vybíjecího a nabíjecího průběhu akumulátoru v polovině kapacity činí 87 mV.

V případě akumulátoru Drypower IFR18650PC lze vidět, že průměrná kapacita kapacity mezi 60. a 70. cyklem je 716,1 mAh a průměrná účinnost činí 99,65 %. Odchylka od hodnoty nominální kapacity δ_c uvedené v datasheetu výrobce činí -37,7 %. Nárůst kapacity mezi 60. a 70. cyklem činí 6,4 %. Rozdíl napětí $\Delta U_{50\%}$ vybíjecího a nabíjecího průběhu akumulátoru v polovině kapacity činí 171 mV. Z hodnot si lze povšimnout, že zde došlo k rapidnímu poklesu kapacity oproti předchozím cyklováním při pokojové teplotě a taktéž ke zvětšení rozdílu $\Delta U_{50\%}$, jenž se předtím pohyboval kolem 140 mV.

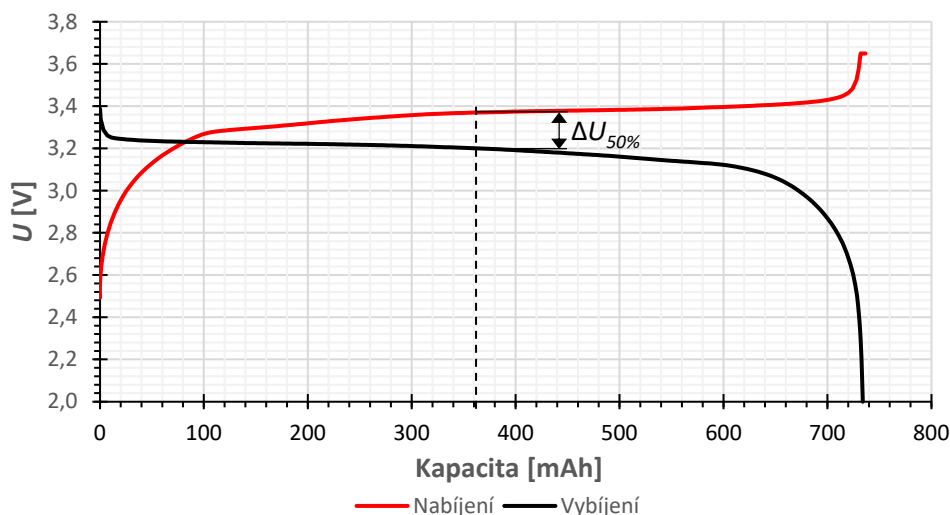
Tab. 4.7: Naměřené hodnoty při pokojové teplotě 23 °C po -10 °C

Parametr	Samsung INR18650-20R	Drypower IFR18650PC
Kapacita [mAh] / δ_c [%]	1988 / - 0,6	716,1 / - 37,7
Účinnost [%]	99,86	99,65
Změna kapacity 60. a 70. cyklu [%]	- 0,3	+ 6,4
$\Delta U_{50\%}$ [mV]	87	171

V grafech 4.13 a 4.14 lze pozorovat nabíjecí a vybíjecí charakteristiku akumulátorů pro pokojovou teplotu 23 °C po -10 °C. Zmíněné grafy jsou z 60. cyklu měření.



Graf 4.13: Nabíjecí/vybíjecí charakteristika při 23 °C po -5 °C, Samsung INR18650-20R



Graf 4.14: Nabíjecí/vybíjecí charakteristika při 23 °C po -10 °C, Drypower IFR18650PC

4.1.8 Naměřené hodnoty při teplotě -15 °C

Cykly 70 až 80 byly měřeny při pokojové teplotě 23 °C po -10 °C. Nicméně v této sadě cyklů nastala u akumulátoru Samsung INR18650-20R anomálie, jenž nejde přesně vysvětlit, a sice v cyklech 77 až 80 skokově narostla kapacita. Dá se odhadovat, že za nárůst může snížení vnitřního odporu což mohl způsobit například nějaký vnitřní zkrat. Každopádně jak uvidíme v další sadě cyklů, tento stav již nepokračuje a akumulátor se opět chová normálně. Pro akumulátor Samsung INR18650-20R tedy byla hodnoty počítány mezi cyklem 70 až 76. Zjištěné hodnoty lze pozorovat v Tab. 4.8

V případě akumulátoru Samsung INR18650-20R lze vidět, že průměrná kapacita mezi 70. a 76. cyklem je 1550 mAh a průměrná účinnost činí 96,78 %. Odchylka od hodnoty nominální kapacity δ_c uvedené v datasheetu výrobce činí -22,5 %. Pokles kapacity mezi 70. a 76. cyklem činí 1,2 %. Rozdíl napětí $\Delta U_{50\%}$ vybíjecího a nabíjecího

průběhu akumulátoru v polovině kapacity činí 248 mV.

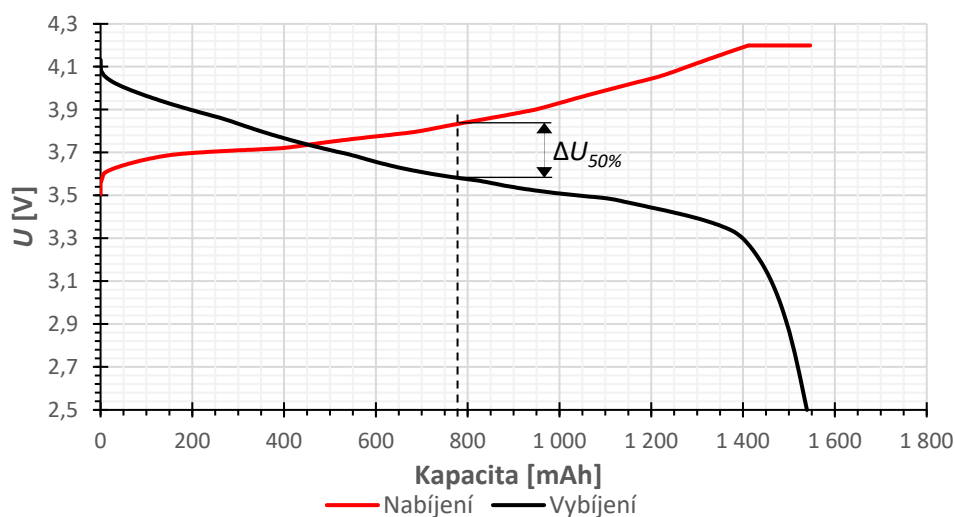
V případě akumulátoru Drypower IFR18650PC lze vidět, že průměrná kapacita kapacity mezi 70. a 80. cyklem je 438,4 mAh a průměrná účinnost činí 92,26 %. Odchylka od hodnoty nominální kapacity δC uvedené v datasheetu výrobce činí -61,9 %. Pokles kapacity mezi 70. a 80. cyklem činí 44 %. Rozdíl napětí $\Delta U_{50\%}$ vybíjecího a nabíjecího průběhu akumulátoru v polovině kapacity činí 867 mV.

Tab. 4.8: Naměřené hodnoty při teplotě -15 °C

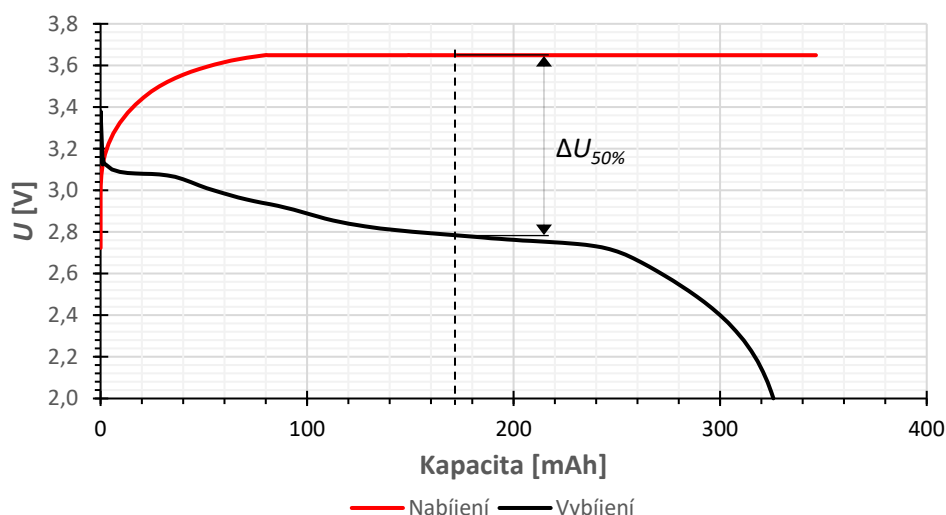
Parametr	Samsung INR18650-20R	Drypower IFR18650PC
Kapacita [mAh] / δC [%]	1550 / - 22,5	438,4 / - 61,9
Účinnost [%]	96,78	92,26
Změna kapacity 70. a 76/80. cyklu [%]	- 1,2	- 44
$\Delta U_{50\%}$ [mV]	248	867

V grafech 4.15 a 4.16 lze pozorovat nabíjecí a vybíjecí charakteristiku akumulátorů pro teplotu -15 °C. Průběhy pro akumulátor Samsung INR18650-20R jsou ze 76. cyklu měření a pro akumulátor Drypower IFR18650PC z cyklu 80. V případě akumulátoru Drypower si lze všimnout, že prakticky celý nabíjecí cyklus proběhl v potenciostatickém režimu.

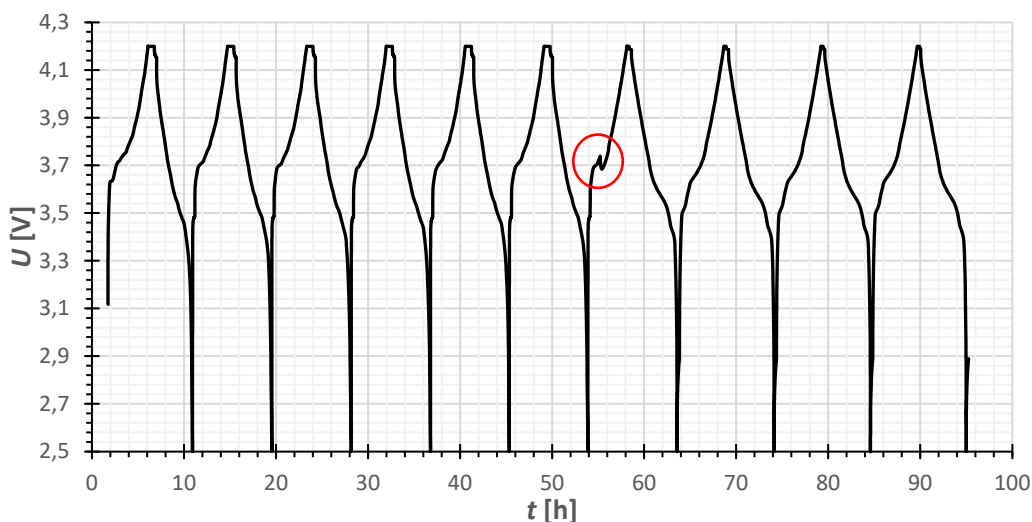
V grafu 4.17 je zobrazena závislost průběhu potenciálu na čase. V 7. cyklu je patrný skokový pokles napětí při výše zmíněné anomálii.



Graf 4.15: Nabíjecí/vybíjecí charakteristika při -15 °C, Samsung INR18650-20R



Graf 4.16: Nabíjecí/vybíjecí charakteristika při -15 °C, Drypower IFR18650PC



Graf 4.17: Vyznačení anomálie u akumulátoru Samsung INR18650-20R

4.1.9 Naměřené hodnoty při pokojové teplotě (23 °C) po -15 °C, selhání akumulátoru Drypower IFR18650PC

Cykly 80 až 90 byly měřeny při pokojové teplotě 23 °C po -15 °C. Zjištěné hodnoty lze pozorovat v Tab. 4.9. Při této sadě cyklů již akumulátor Drypower IFR18650PC vykazoval špatné hodnoty a bylo rozhodnuto, že nemá smysl u něj v cyklování pokračovat. Po 14 dnech od ukončení cyklování proběhla ještě jedna testovací sada deseti cyklů při pokojové teplotě, přičemž při 94. cyklu nastal u akumulátoru v průběhu vybíjení vnitřní zkrat a dále již byl nepoužitelný.

V případě akumulátoru Samsung INR18650-20R lze vidět, že průměrná kapacita mezi 80. a 90. cyklem je 1980 mAh a průměrná účinnost činí 99,84 %. Odchylka od hodnoty nominální kapacity δ_c uvedené v datasheetu výrobce činí -1 %. Pokles kapacity mezi 80. a 90. cyklem činí 0,4 %. Rozdíl napětí $\Delta U_{50\%}$ vybíjecího a nabíjecího průběhu akumulátoru v polovině kapacity činí 91 mV.

V případě akumulátoru Drypower IFR18650PC lze vidět, že průměrná kapacita

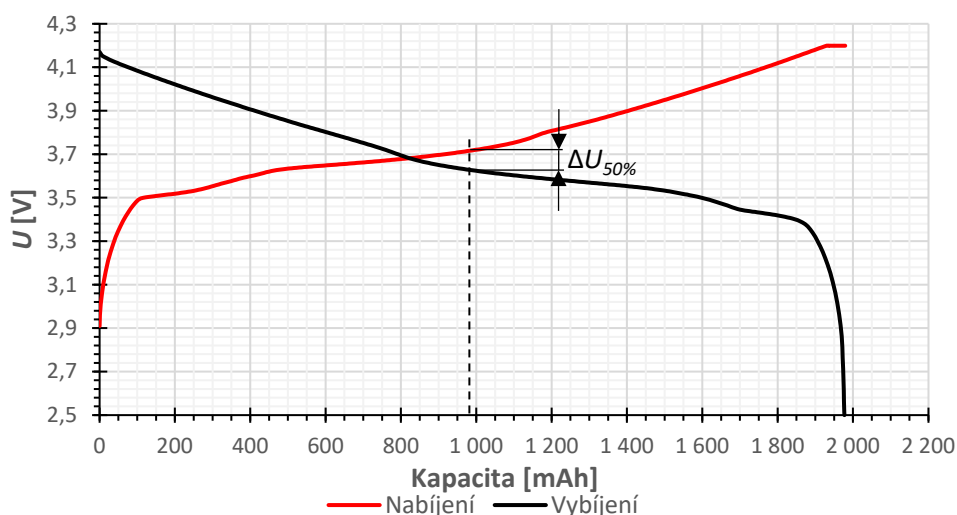
kapacita mezi 80. a 90. cyklem je 533,1 mAh a průměrná účinnost činí 99,61 %. Odchylka od hodnoty nominální kapacity δ_c uvedené v datasheetu výrobce činí -53,6 %. Nárůst kapacity mezi 80. a 90. cyklem činí 16,2 %. Rozdíl napětí $\Delta U_{50\%}$ vybíjecího a nabíjecího průběhu akumulátoru v polovině kapacity činí 188 mV.

Tab. 4.9: Naměřené hodnoty při pokojové teplotě 23 °C po -15 °C

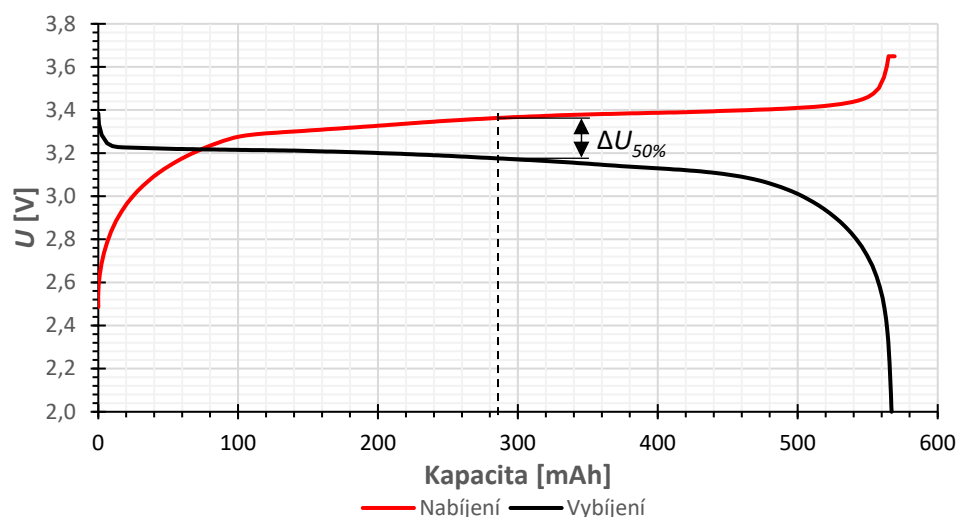
Parametr	Samsung INR18650-20R	Drypower IFR18650PC
Kapacita [mAh] / δ_c [%]	1980 / - 1	533,1 / - 53,6
Účinnost [%]	99,84	99,61
Změna kapacity 80. a 90. cyklu [%]	- 0,4	+ 16,2
$\Delta U_{50\%}$ [mV]	91	188

V grafech 4.18 a 4.19 lze pozorovat nabíjecí a vybíjecí charakteristiku akumulátorů pro pokojovou teplotu 23 °C po -15 °C. Zmíněné grafy jsou z 90. cyklu měření.

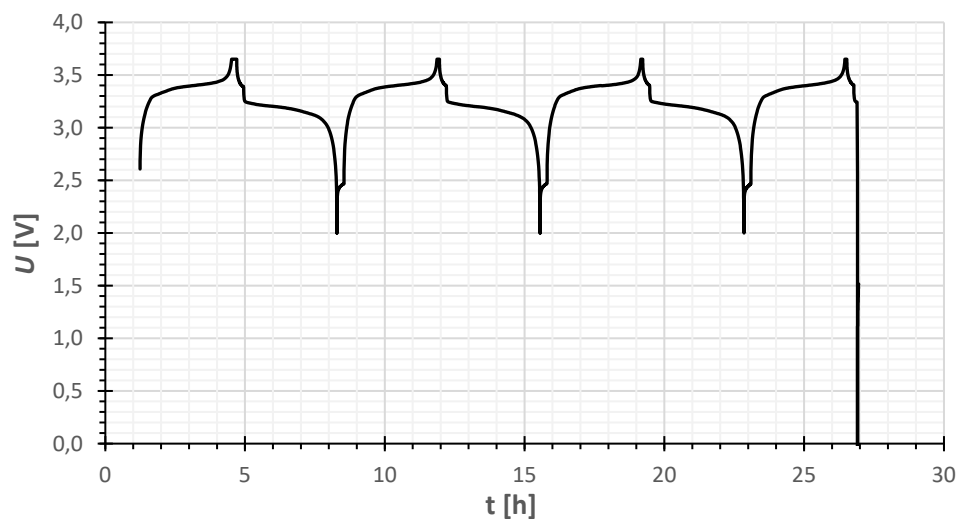
V grafu 4.20 lze pozorovat, že při 4. cyklu v sadě cyklů po 14 dnech od ukončení cyklování, tedy celkovém 94. cyklu, nastal zkrat a napětí akumulátoru skokově kleslo na 0 V.



Graf 4.18: Nabíjecí/vybíjecí charakteristika při 23 °C po -15 °C, Samsung INR18650-20R



Graf 4.19: Nabíjecí/vybíjecí charakteristika při 23 °C po -15 °C, Drypower IFR18650PC



Graf 4.20: Závislost napětí akumulátoru Drypower IFR18650PC na čase

Na Obr. 4.1 je vyfocen akumulátor Drypower IFR18650PC. Z obrázku je patrné, že kolem kladného pólu akumulátoru vytekl elektrolýt, který následně začal oxidovat.



Obr. 4.1: Zoxidovaný kladný pól akumulátoru Drypower IFR18650PC

Akumulátor byl po odborném odstranění pláště (viz. Obr. 4.2) rozebrán na dílčí části, tedy anodu, katodu a separátor (viz. Obr. 4.3).

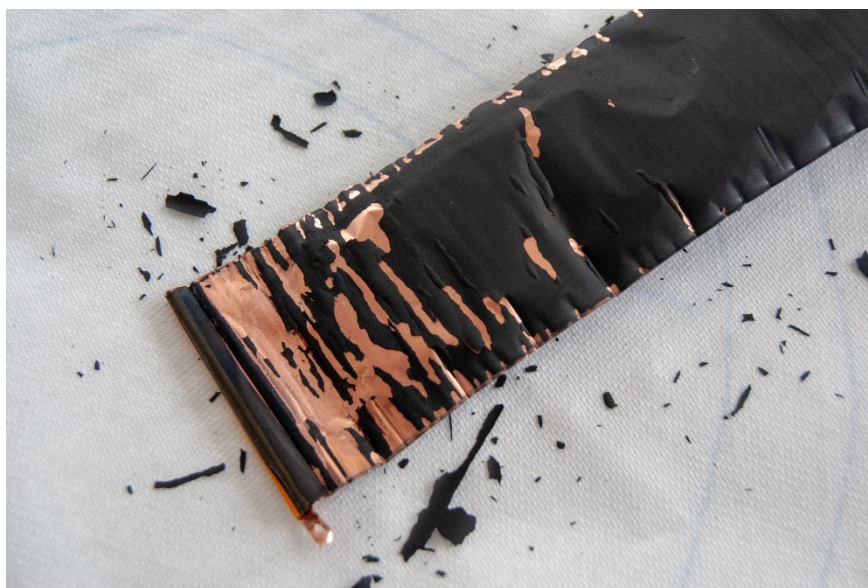


Obr. 4.2: Akumulátor Drypower IFR18650PC po odstranění svrchního pláště



Obr. 4.3: Rozbalená kladná elektroda (dole) a záporná elektroda (nahore) akumulátoru Drypower IFR18650PC

V případě záporné elektrody lze na Obr. 4.4 pozorovat, že uhlíková vrstva se již začala loupat, a tedy i ztrácet kontakt s nosičem. Takové úlomky uhlíku mohli způsobit zmíněný zkrat, nicméně při podrobnějším prozkoumání separátoru nebylo nikde nalezeno jeho propálení. To by znamenalo, že se jedná o mikro zkrat, který není očím pohledem patrný. Současně při ztrátě kontaktu jednotlivých částic záporné elektrody docházelo k růstu vnitřního odporu a k znemožnění využití plné kapacity materiálu záporné elektrody, jelikož z ní nemohl být odveden náboj, samozřejmě ani do ní nemohl být přenesen, což pravděpodobně souvisí s rapidně klesající kapacitou a velkým poklesem napětí při menší teplotě.



Obr. 4.4: Detail na zápornou elektrodu akumulátoru Drypower IFR18650PC

4.1.10 Naměřené hodnoty při teplotě -20 °C

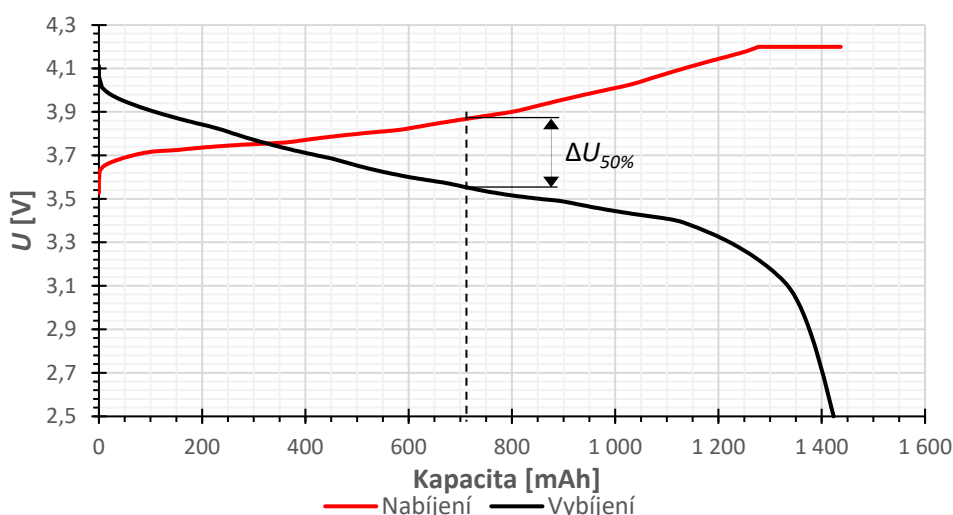
V další sadě cyklů (90 až 100) při teplotě -20 °C tedy pokračuje pouze akumulátor Samsung INR18650-20R, jenž má stále výborné výsledky. Rovněž je tato teplota uvedena v datasheetu výrobce jako nejnižší možná pro vybíjení. Zjištěné hodnoty lze pozorovat v Tab. 4.10.

Z tabulky lze vidět, že průměrná kapacita mezi 90. a 100. cyklem je 1422 mAh a průměrná účinnost činí 97,48 %. Výrobce uvádí, že při teplotě -20 °C má kapacita poklesnout na 60 % nominální kapacity tedy 1200 mAh (viz. Tab. 3.2). Odchylka od hodnoty nominální kapacity δ_c uvedené v datasheetu výrobce činí -27,9 %. Pokles kapacity mezi 90. a 100. cyklem činí 0,4 %. Rozdíl napětí $\Delta U_{50\%}$ vybíjecího a nabíjecího průběhu akumulátoru v polovině kapacity činí 322 mV.

Tab. 4.10: Naměřené hodnoty při teplotě -20 °C

Parametr	Samsung INR18650-20R
Kapacita [mAh] / δ_c [%]	1422 / - 27,9
Účinnost [%]	97,48
Změna kapacity 90. a 100. cyklu [%]	- 2,3
$\Delta U_{50\%}$ [mV]	322

V grafu 4.21 lze pozorovat nabíjecí a vybíjecí charakteristiku akumulátoru Samsung INR18650-20R pro teplotu -20 °C ze 100. cyklu měření.



Graf 4.21: Nabíjecí/vybíjecí charakteristika při -20 °C, Samsung INR18650-20R

4.1.11 Naměřené hodnoty při pokojové teplotě (23 °C) po -20 °C

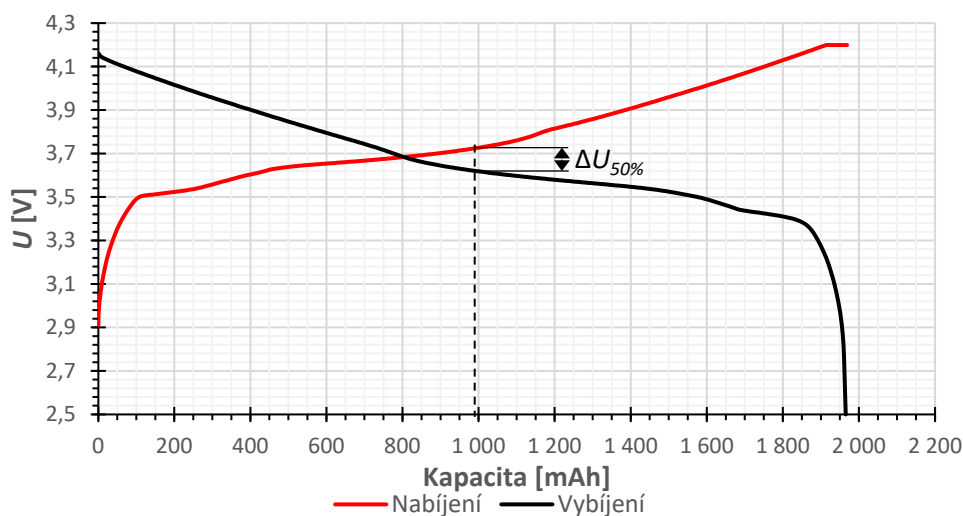
Cykly 100 až 110 byly měřeny při pokojové teplotě 23 °C po -20 °C. Zjištěné hodnoty lze pozorovat v Tab. 4.11.

Z tabulky lze vidět, že průměrná kapacita mezi 100. a 110. cyklem je 1968 mAh a průměrná účinnost činí 99,86 %. Odchylka od hodnoty nominální kapacity δ_c uvedené v datasheetu výrobce činí -1,6 %. Pokles kapacity mezi 100. a 110. cyklem činí 0,2 %. Rozdíl napětí $\Delta U_{50\%}$ vybíjecího a nabíjecího průběhu akumulátoru v polovině kapacity činí 101 mV.

Tab. 4.11: Naměřené hodnoty při pokojové teplotě 23 °C po -20 °C

Parametr	Samsung INR18650-20R
Kapacita [mAh] / δ_C [%]	1968 / - 1,6
Účinnost [%]	99,86
Změna kapacity 100. a 110. cyklu [%]	- 0,2
$\Delta U_{50\%}$ [mV]	101

V grafu 4.22 lze pozorovat nabíjecí a vybíjecí charakteristiku akumulátoru Samsung INR18650-20R pro pokojovou teplotu 23 °C po -20 °C ze 110. cyklu měření.



Graf 4.22: Nabíjecí/vybíjecí charakteristika při 23 °C po -20 °C, Samsung INR18650-20R

4.1.12 Naměřené hodnoty při teplotě -25 °C

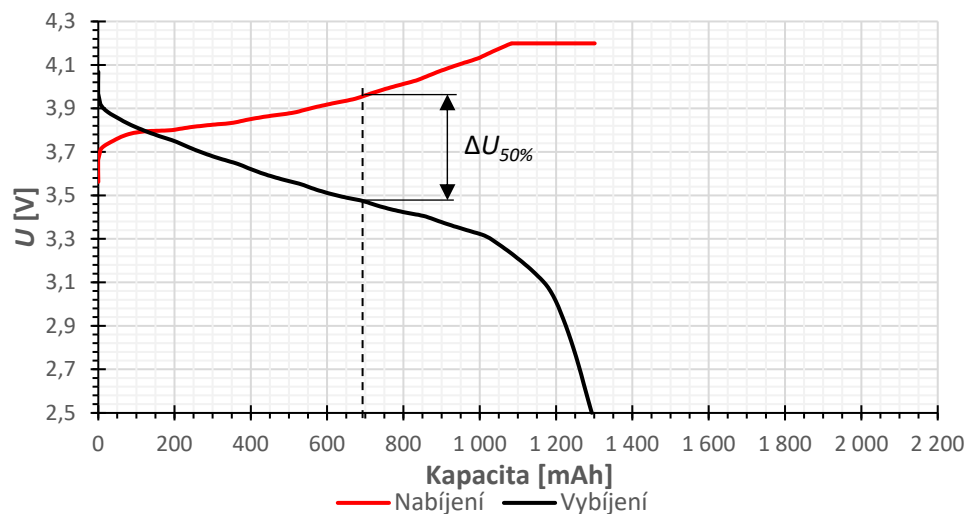
Cykly 110 až 120 byly měřeny při teplotě -25 °C. Zjištěné hodnoty lze pozorovat v Tab. 4.12.

Z tabulky lze vidět, že průměrná kapacita mezi 110. a 120. cyklem je 1305 mAh a průměrná účinnost činí 97,04 %. Odchylka od hodnoty nominální kapacity δ_C uvedené v datasheetu výrobce činí -34,7 %. Pokles kapacity mezi 110. a 120. cyklem činí 3 %. Rozdíl napětí $\Delta U_{50\%}$ vybíjecího a nabíjecího průběhu akumulátoru v polovině kapacity činí 448 mV.

Tab. 4.12: Naměřené hodnoty při teplotě -25 °C

Parametr	Samsung INR18650-20R
Kapacita [mAh] / δ_C [%]	1305 / - 34,7
Účinnost [%]	97,04
Změna kapacity 110. a 120. cyklu [%]	- 3
$\Delta U_{50\%}$ [mV]	448

V grafu 4.23 lze pozorovat nabíjecí a vybíjecí charakteristiku akumulátoru Samsung INR18650-20R pro teplotu -25 °C ze 120. cyklu měření.



Graf 4.23: Nabíjecí/vybíjecí charakteristika při -25 °C, Samsung INR18650-20R

4.1.13 Naměřené hodnoty při pokojové teplotě (23 °C) po -25 °C

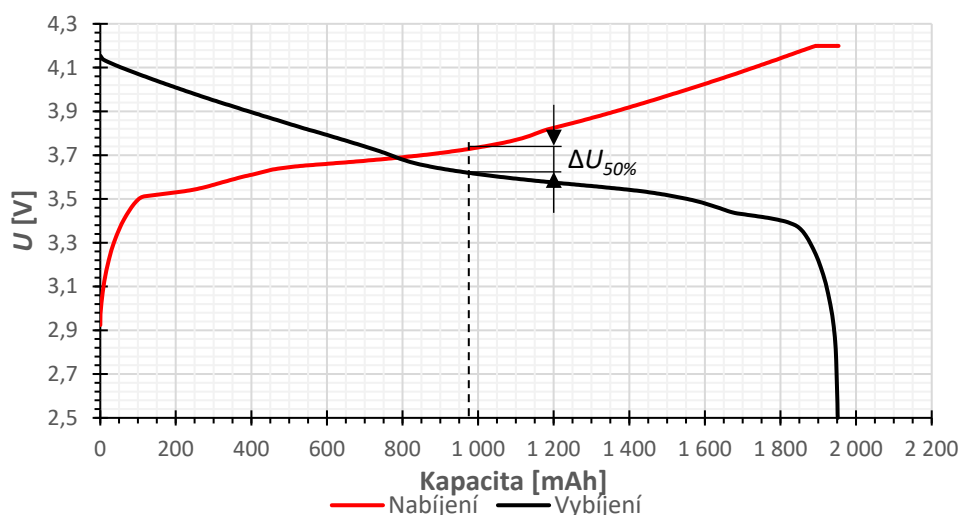
Cykly 120 až 130 byly měřeny při pokojové teplotě 23 °C po -25 °C. Zjištěné hodnoty lze pozorovat v Tab. 4.13.

Z tabulky lze vidět, že průměrná kapacita mezi 120. a 130. cyklem je 1961 mAh a průměrná účinnost činí 99,81 %. Odchylka od hodnoty nominální kapacity δ_c uvedené v datasheetu výrobce činí -1,9 %. Pokles kapacity mezi 120. a 130. cyklem činí 0,5 %. Rozdíl napětí $\Delta U_{50\%}$ vybíjecího a nabíjecího průběhu akumulátoru v polovině kapacity činí 109 mV.

Tab. 4.13: Naměřené hodnoty při pokojové teplotě 23 °C po -20 °C

Parametr	Samsung INR18650-20R
Kapacita [mAh] / δ_c [%]	1961 / - 1,9
Účinnost [%]	99,81
Změna kapacity 120. a 130. cyklu [%]	- 0,5
$\Delta U_{50\%}$ [mV]	109

V grafu 4.24 lze pozorovat nabíjecí a vybíjecí charakteristiku akumulátoru Samsung INR18650-20R pro pokojovou teplotu 23 °C po -25 °C ze 130. cyklu měření.



Graf 4.24: Nabíjecí/vybíjecí charakteristika při 23 °C po -25 °C, Samsung INR18650-20R

4.1.14 Naměřené hodnoty při teplotě -30 °C

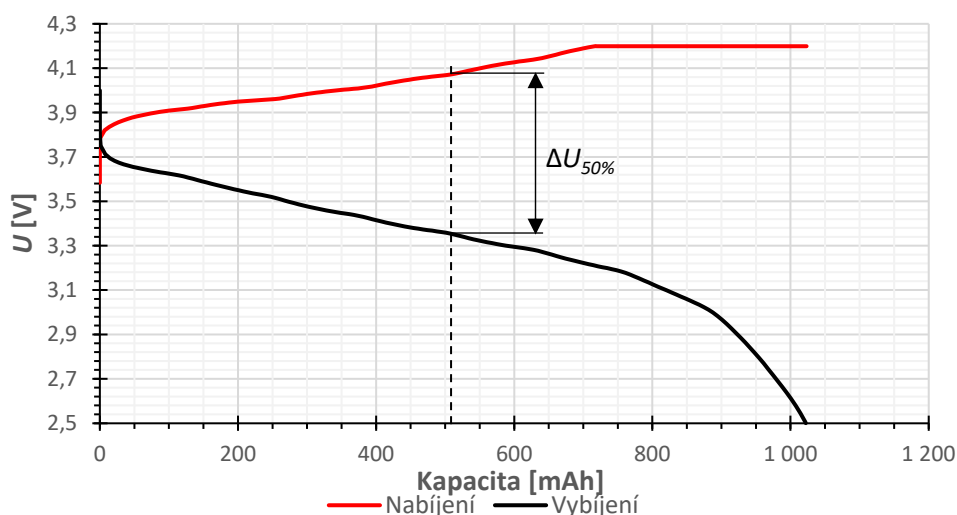
Cykly 130 až 140 byly měřeny při teplotě -30 °C. Zjištěné hodnoty lze pozorovat v Tab. 4.14.

Z tabulky lze vidět, že průměrná kapacita mezi 130. a 140. cyklem je 1040 mAh a průměrná účinnost činí 95,91 %. Odchylka od hodnoty nominální kapacity δ_c uvedené v datasheetu výrobce činí -48 %. Pokles kapacity mezi 130. a 140. cyklem činí 5,7 %. Rozdíl napětí $\Delta U_{50\%}$ vybíjecího a nabíjecího průběhu akumulátoru v polovině kapacity činí 721 mV.

Tab. 4.14: Naměřené hodnoty při teplotě -30 °C

Parametr	Samsung INR18650-20R
Kapacita [mAh] / δ_c [%]	1040 / - 48
Účinnost [%]	95,91
Změna kapacity 130. a 140. cyklu [%]	- 5,7
$\Delta U_{50\%}$ [mV]	721

V grafu 4.25 lze pozorovat nabíjecí a vybíjecí charakteristiku akumulátoru Samsung INR18650-20R pro teplotu -30 °C ze 140. cyklu měření.



Graf 4.25: Nabíjecí/vybíjecí charakteristika při -30 °C, Samsung INR18650-20R

4.1.15 Naměřené hodnoty při pokojové teplotě (23 °C) po -30 °C, ukončení měření

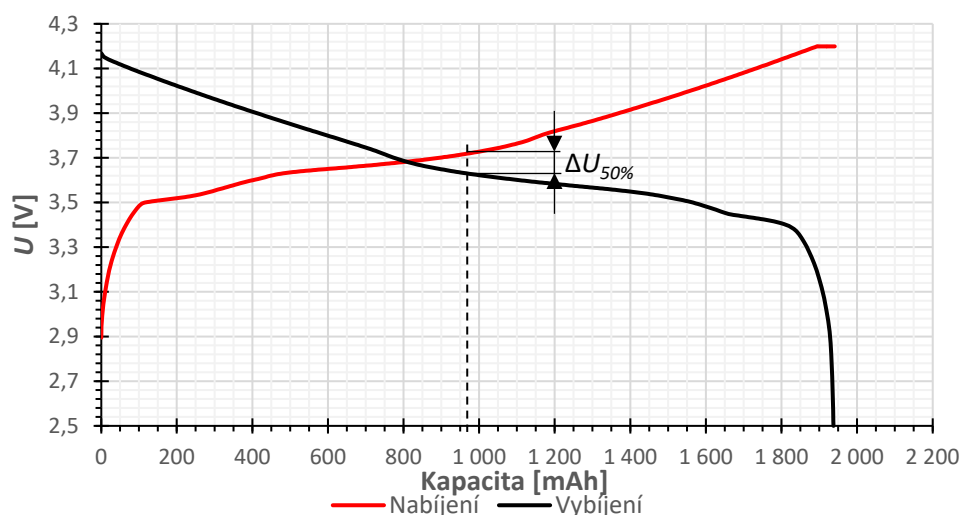
Cykly 140 až 150 byly měřeny při pokojové teplotě 23 °C po -30 °C. Zjištěné hodnoty lze pozorovat v Tab. 4.14. Skrz nedostatek času pro další pokračování cyklování bylo 150. cyklem měření ukončeno. Stejně jako u akumulátoru firmy Drypower, i zde byla po 14 dnech od ukončení cyklování spuštěna kontrolní sada 10 cyklů, tedy cykly 150 až 160. Tímto měřením bylo zjištěno, že akumulátor má stále výborné hodnoty i přesto, že byla nejnižší možná teplota stanovená výrobcem pro nabíjení překročena o 30 °C a nejnižší možná teplota pro vybíjení o 10 °C.

Z tabulky lze vidět, že průměrná kapacita mezi 140. a 150. cyklem je 1941 mAh a průměrná účinnost činí 99,82 %. Odchylka od hodnoty nominální kapacity δ_c uvedené v datasheetu výrobce činí -2,9 %. Pokles kapacity mezi 140. a 150. cyklem činí 0,4 %. Rozdíl napětí $\Delta U_{50\%}$ vybíjecího a nabíjecího průběhu akumulátoru v polovině kapacity činí 90 mV.

Tab. 4.15: Naměřené hodnoty při pokojové teplotě 23 °C po -30 °C

Parametr	Samsung INR18650-20R
Kapacita [mAh] / δ_c [%]	1941 / - 2,9
Účinnost [%]	99,82
Změna kapacity 140. a 150. cyklu [%]	- 0,4
$\Delta U_{50\%}$ [mV]	90

V grafu 4.22 lze pozorovat nabíjecí a vybíjecí charakteristiku akumulátoru Samsung INR18650-20R pro pokojovou teplotu 23 °C po -30 °C ze 150. cyklu měření.



Graf 4.26: Nabíjecí/vybíjecí charakteristika při 23 °C po -30 °C, Samsung INR18650-20R

V Z tabulky lze vidět, že průměrná kapacita mezi 150. a 160. cyklem je 1941 mAh a průměrná účinnost činí 99,85 %. Odchylka od hodnoty nominální kapacity δ_C uvedené v datasheetu výrobce činí -2,9 %. Pokles kapacity mezi 140. a 150. cyklem činí 0,7 %. Rozdíl napětí $\Delta U_{50\%}$ vybíjecího a nabíjecího průběhu akumulátoru v polovině kapacity činí 89 mV.

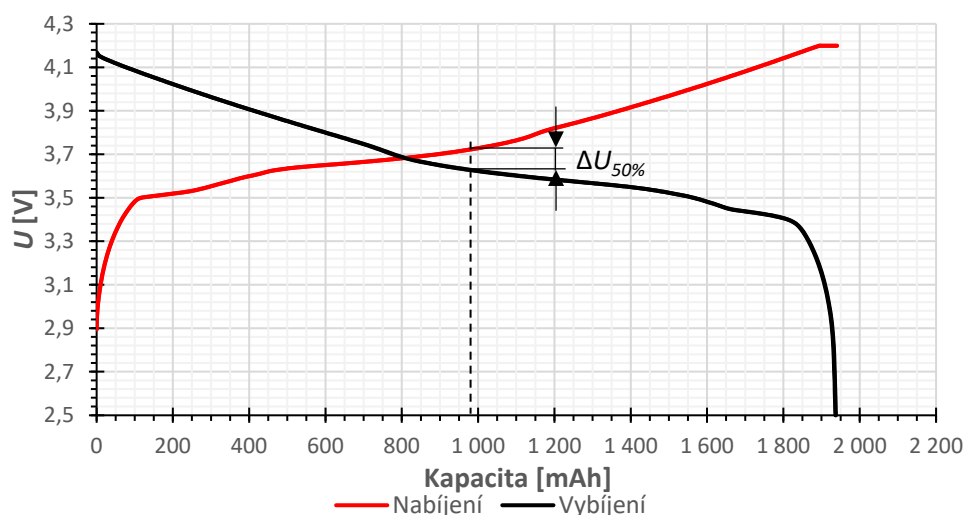
Tab. 4.16 lze pozorovat naměřené hodnoty z cyklu realizovaného po 14 dnech od ukončení cyklování.

Z tabulky lze vidět, že průměrná kapacita mezi 150. a 160. cyklem je 1941 mAh a průměrná účinnost činí 99,85 %. Odchylka od hodnoty nominální kapacity δ_C uvedené v datasheetu výrobce činí -2,9 %. Pokles kapacity mezi 140. a 150. cyklem činí 0,7 %. Rozdíl napětí $\Delta U_{50\%}$ vybíjecího a nabíjecího průběhu akumulátoru v polovině kapacity činí 89 mV.

Tab. 4.16: Naměřené hodnoty při pokojové teplotě po 14 dnech od ukončení cyklování

Parametr	Samsung INR18650-20R
Kapacita [mAh] / δ_C [%]	1941 / - 2,9
Účinnost [%]	99,85
Změna kapacity 150. a 160. cyklu [%]	- 0,7
$\Delta U_{50\%}$ [mV]	89

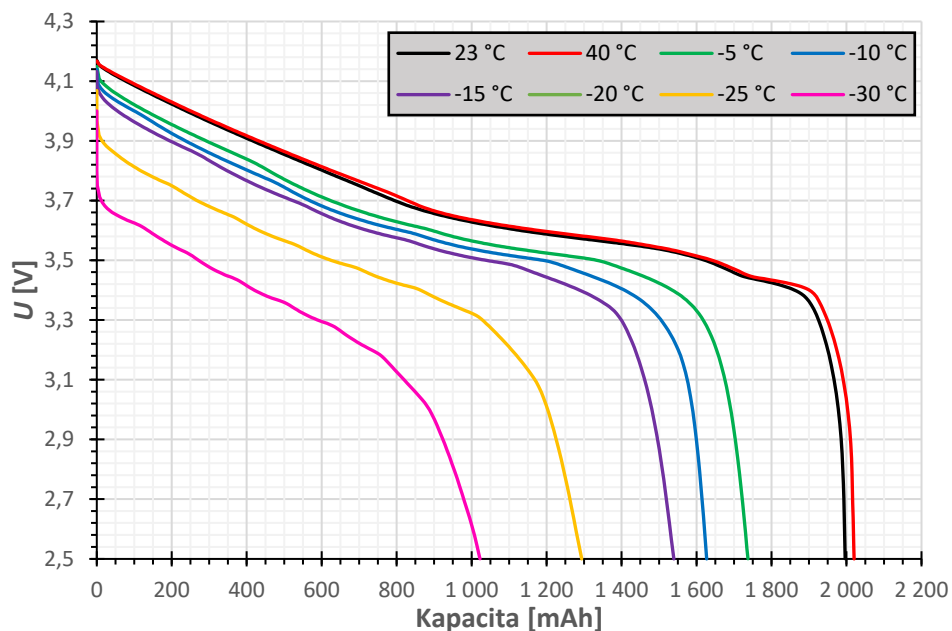
V grafu 4.27 lze pozorovat nabíjecí a vybíjecí charakteristiku akumulátoru Samsung INR18650-20R ze 160. cyklu změřenou po 14 dnech od ukončení. Z těchto průběhů je patrné, že akumulátor se chová stabilně i po delší době od ukončení cyklování. Samotné cyklování na něm tedy nezanechalo žádnou závadu a je nadále provozuschopný. Z toho důvodu nebyl rozebrán na dílčí části jako akumulátor firmy Drypower.



Graf 4.27: Nabíjecí/vybíjecí charakteristika akumulátoru Samsung INR18650-20R změřená po 14 dnech od ukončení cyklování

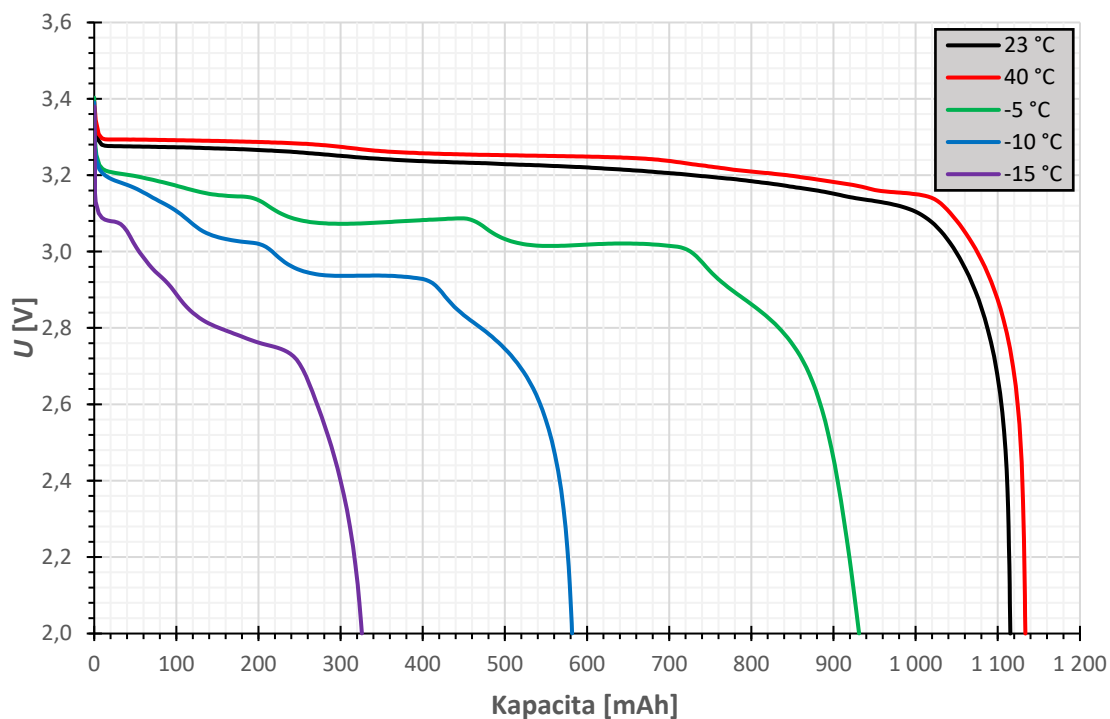
4.1.16 Srovnání vybíjecích charakteristik akumulátorů při různých teplotách

V grafu 4.28 jsou znázorněny vybíjecí charakteristiky akumulátoru Samsung INR18650-20R. Z grafu je patrné, že s klesající teplotou klesá i kapacita akumulátoru. Za tento jev může zvyšující se vnitřní odpor akumulátoru, a tedy vyšší úbytek napětí akumulátoru. Právě vnitřní odpor je sledován v následující kapitole EIS.



Graf 4.28: Vybíjecí charakteristiky akumulátoru Samsung INR18650-20R pro různé teploty prostředí

V grafu 4.29 jsou znázorněny vybíjecí charakteristiky akumulátoru Drypower IFR18650PC. Oproti průběhům akumulátoru Samsung INR18650-20R jsou zde při záporných teplotách patrné vlnky. Ty značí chemické změny na anodě, jež bylo možno pozorovat v kapitole 4.1.9.



Graf 4.29: Vybíjecí charakteristiky akumulátoru Drypower IFR18650PC pro různé teploty prostředí

4.2 EIS

V rámci této kapitoly jsou shrnuty hodnoty odporů přenosu náboje pro dané akumulátory za různých teplot získané z měření elektrochemickou impedanční spektroskopií. V případě grafů, kde jsou vykresleny průběhy odporů přenosu náboje pro klesající teploty, jsou přiloženy výřezy z oblastí nízkých hodnot, jelikož jsou skrz velký rozptyl hodnot nečitelné.

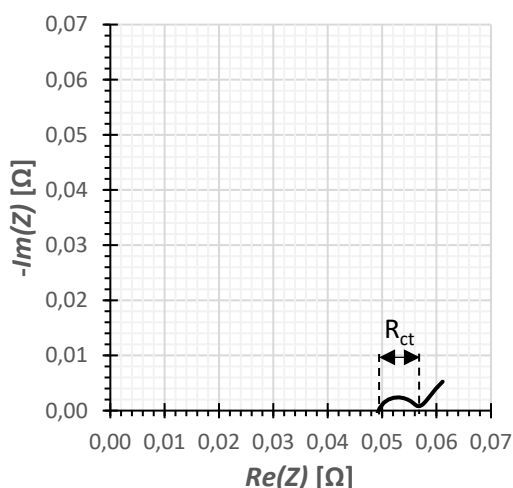
4.2.1 Referenční hodnoty při pokojové teplotě (23 °C)

V Tab. 4.17 lze vidět naměřené hodnoty odporu přenosu náboje R_{ct} pro dané akumulátory. U akumulátoru Samsung INR18650-20R činí odpor přenosu náboje R_{ct} 7,2 m Ω . V případě akumulátoru Drypower IFR18650PC byl naměřen odpor přenosu náboje R_{ct} 40,8 m Ω .

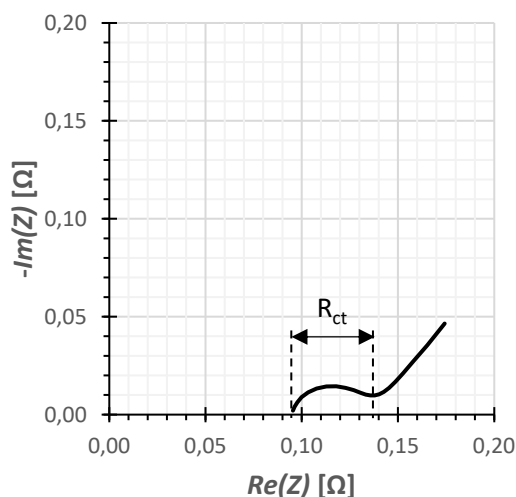
Tab. 4.17: Naměřené hodnoty odporů přenosu náboje při referenční teplotě 23 °C

Akumulátor	R_{ct} [m Ω]
Samsung INR18650-20R	7,2
Drypower IFR18650PC	40,8

V grafech 4.30 a 4.31 lze vidět referenční průběh impedance, přičemž je zde vyznačena hodnota odporu přenosu náboje R_{ct} .



Graf 4.30: EIS při referenční teplotě 23 °C, Samsung INR18650-20R



Graf 4.31: EIS při referenční teplotě 23 °C, Drypower IFR18650PC

4.2.2 Srovnání impedančních charakteristik akumulátorů při různých teplotách

V Tab. 4.18. lze pozorovat naměřené hodnoty odporu přenosu náboje R_{ct} akumulátorů při různých teplotách, přičemž hodnoty pro akumulátor Samsung INR18650-20R byly domodelovány prostřednictvím funkce Z-fit v programu EC-LAB, neboť z naměřených průběhů nejsou zřejmé oblouky a není tedy možno přesně odečíst odpor R_{ct} . Z hodnot je patrné, že s klesající teplotou odpory přenosu náboje násobně rostou.

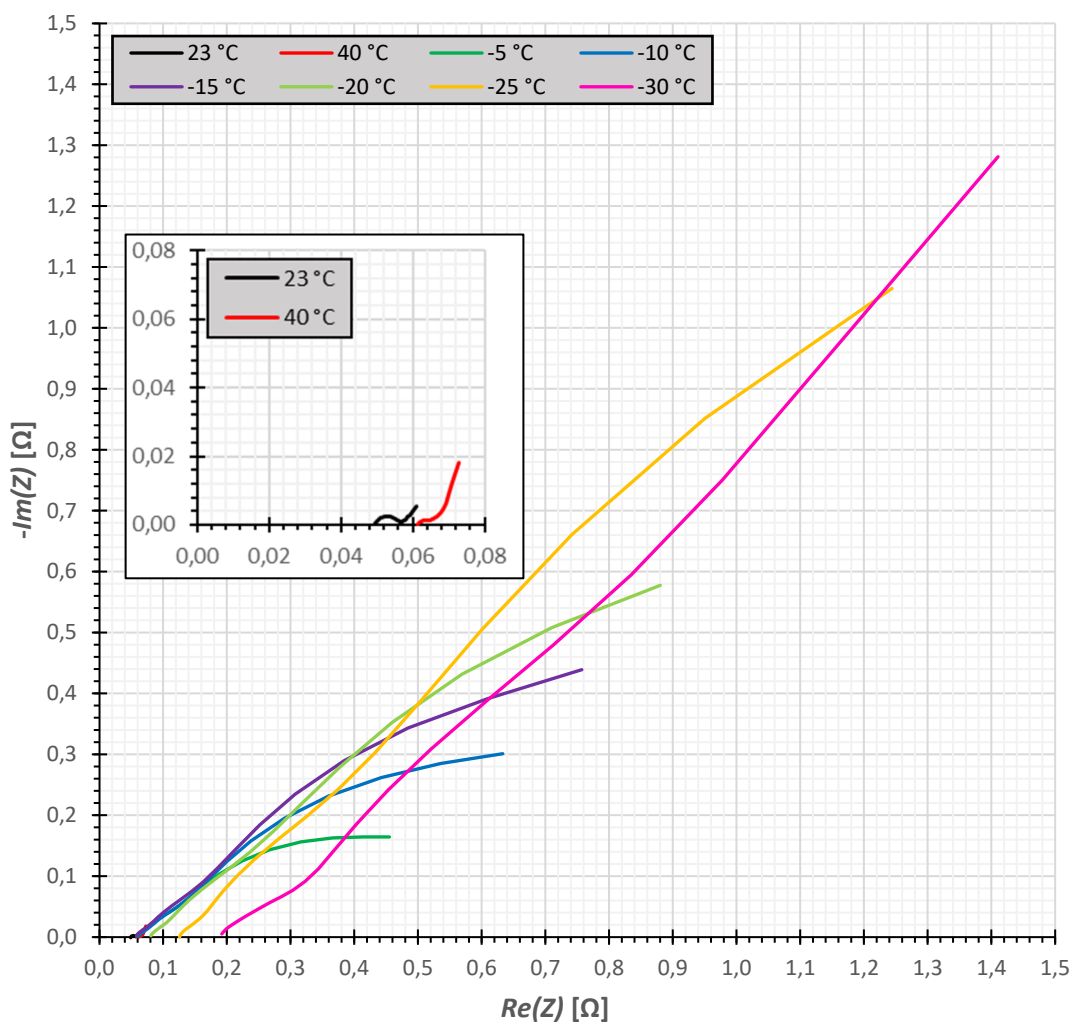
V případě akumulátoru Samsung INR18650-20R lze vidět, že nárůst odporu přenosu náboje není tak dramatický jako v případě akumulátoru firmy Drypower. Při teplotě $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ odpor narostl na hodnotu 3x vyšší než při referenční teplotě. Při teplotě $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ narostl na maximální hodnotu $70,8\text{ m}\Omega$, což je 10 x více proti referenční teplotě.

U akumulátoru Drypower IFR18650PC lze vidět, že při teplotě $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ odpor R_{ct} poklesl což způsobuje zvýšení jeho kapacity. Naopak při první záporné teplotě odpor přenosu náboje narostl 26x oproti referenční hodnotě. Se snižující se teplotou dále odpor přenosu náboje rostl až na hodnotu $3525\text{ m}\Omega$ při teplotě $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$, což je hodnota 86x vyšší než referenční.

Tab. 4.18: Naměřené hodnoty odporu přenosu náboje R_{ct} při různých teplotách

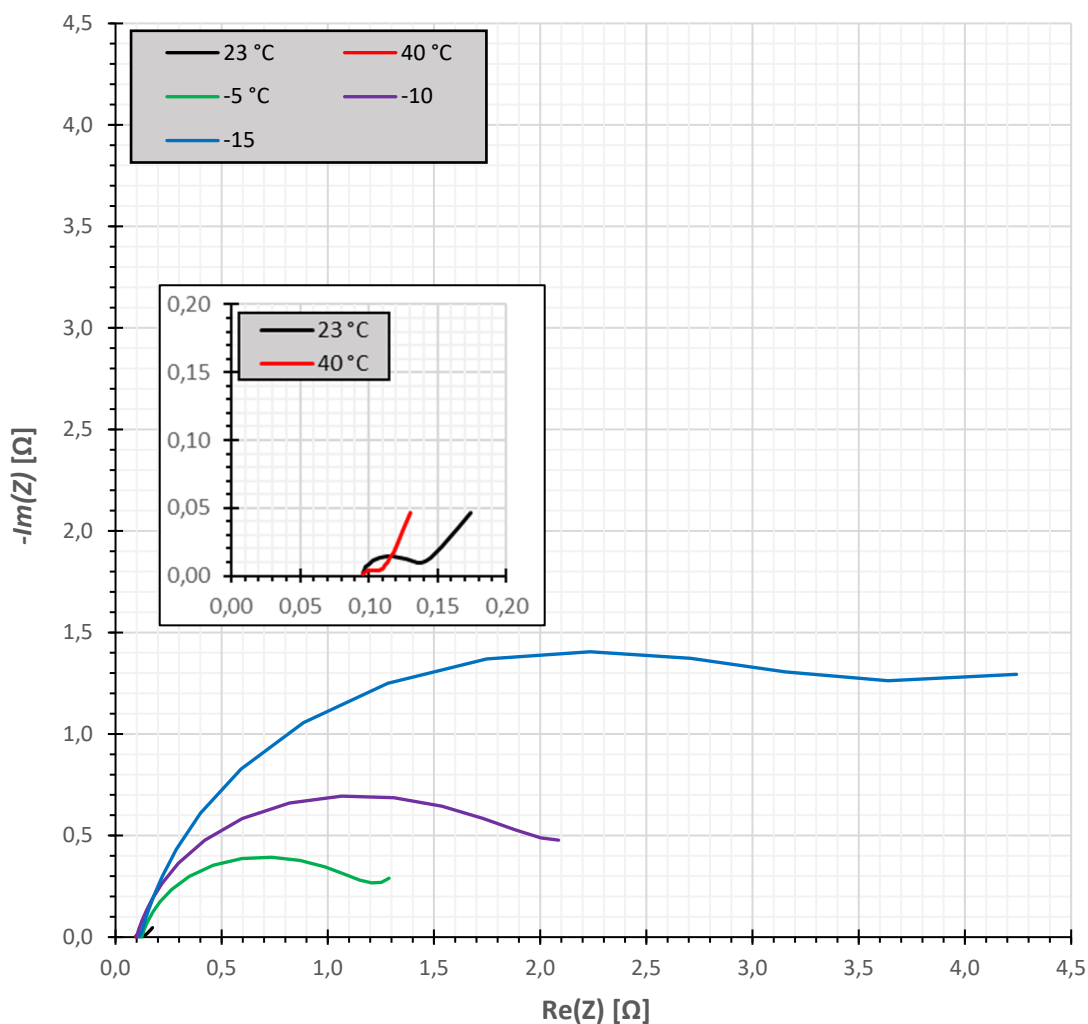
Teplota	$R_{ct} [\text{m}\Omega]$	
	Samsung INR18650-20R	Drypower IFR18650PC
$23\text{ }^{\circ}\text{C}$	7,2	40,8
$40\text{ }^{\circ}\text{C}$	4,6	9,9
$-5\text{ }^{\circ}\text{C}$	23,8	1083
$-10\text{ }^{\circ}\text{C}$	24,1	1989
$-15\text{ }^{\circ}\text{C}$	31,7	3525
$-20\text{ }^{\circ}\text{C}$	38,0	-
$-25\text{ }^{\circ}\text{C}$	49,6	-
$-30\text{ }^{\circ}\text{C}$	70,8	-

V grafu 4.32 jsou vykresleny impedanční charakteristiky akumulátoru Samsung INR18650-20R. Průběhy pro teplotu 23 °C a 40 °C jsou nepřehledné, a proto je do grafu vložen výřez s detailem na tuto oblast.



Graf 4.32: Impedanční charakteristiky pro různé teploty s detailem na teplotu 23 °C a 40 °C, Drypower IFR18650PC

V grafu 4.33 jsou vykresleny impedanční charakteristiky akumulátoru Drypower IFR18650PC. Průběhy pro teplotu 23 °C a 40 °C jsou nepřehledné, a proto je do grafu vložen výřez s detailem na tuto oblast.



Graf 4.33: Impedanční charakteristiky pro různé teploty s detailem na teplotu 23 °C a 40 °C, Drypower IFR18650PC

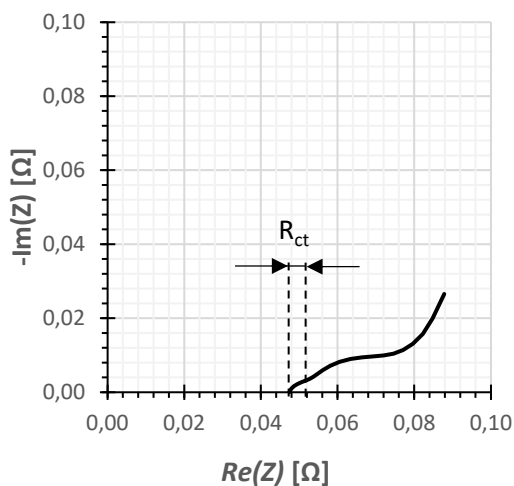
4.2.3 Naměřené hodnoty odporů přenosu náboje R_{ct} při referenční teplotě 23 °C po 14 dnech od ukončení cyklování

V Tab. 4.19 jsou naměřené hodnoty odporu přenosu náboje R_{ct} , které byly změřeny 14 dní od ukončení cyklování. V případě akumulátoru Samsung INR18650-20R odpor přenosu náboje činí 24,58 m Ω , což je proti referenční hodnotě nárůst 17,42 m Ω tedy nárůst 243,3 %. U akumulátoru Drypower IFR18650PC odpor přenosu náboje činí 171,8 m Ω což je proti referenční hodnotě nárůst 131 m Ω tedy 321 %.

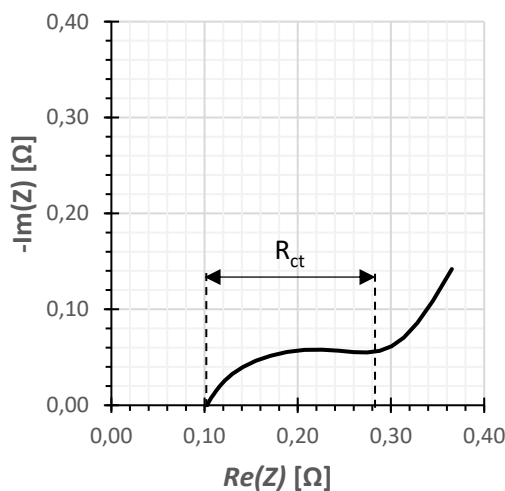
Tab. 4.19: Naměřené hodnoty odporu přenosu náboje R_{ct} po 14 dnech od ukončení cyklování

Akumulátor	R_{ct} [m Ω]
Samsung INR18650-20R	9,6
Drypower IFR18650PC	171,8

V grafech 4.34 a 4.35 jsou impedanční charakteristiky akumulátorů, které byly změřeny po 14 dnech od ukončení cyklování.



Graf 4.34: Impedanční charakteristika
změřená po 14 dnech od
ukončení cyklování,
Samsung INR18650-20R



Graf 4.35: Impedanční charakteristika
změřená po 14 dnech od
ukončení cyklování,
Drypower IFR18650PC

4.3 Shrnutí dosažených výsledků a porovnání s datasheetem výrobce

V Tab. 4.20 je znázorněna průměrná kapacita pro každých 10 cyklů z dané teploty. Dále procentuální odchylka $\delta_{\text{KapacitaNOM}}$ od hodnoty nominální kapacity uvedené v datasheetu výrobce. Jako poslední zde lze vidět procentuální odchylku δ_{Kapacita} jenž je změna kapacity v rámci prvního a posledního cyklu při dané měřené teplotě.

V případě akumulátoru Samsung INR18650-20R je hodnota změřené referenční kapacity 1993 mAh od nominální hodnoty 2000 mAh menší o 0,5 %. Dále má dle výrobce při -10 °C kapacita poklesnout na 75 % nominální hodnoty, tedy 1500 mAh. V našem případě byla změřena při této teplotě kapacita 1632 mAh. Dále výrobce uvádí, že při teplotě -20 °C má kapacita poklesnout na 60 % nominální kapacity, tedy 1200 mAh. V našem případě byla opět naměřena vyšší kapacita, a sice 1422 mAh. Dále si lze všimnout, že akumulátor se po cyklování v záporných teplotách vždy vrátí na téměř nominální kapacitu, což potvrzuje i Graf 4.36. Maximální odchylky od nominální hodnoty kapacity akumulátor dosáhl v rámci cyklování při teplotě -30 °C, a sice -48 %. Při této teplotě taktéž dosáhl největšího poklesu kapacity v rámci prvního a posledního cyklu při dané teplotě, a sice -5,7 %. Vzhledem k námi změřeným a výrobcem uvedeným hodnotám dosáhl akumulátor Samsung INR18650-20R výborných hodnot.

Naopak u akumulátoru Drypower IFR18650PC je situace výrazně odlišná. Námi změřená kapacita 1114 mAh je menší o 3,1 % než nominální hodnota kapacity 1150 mAh. Výrobce taktéž uvádí minimální kapacitu, jenž činí 1100 mAh. Dále je v datasheetu uvedeno, že akumulátor by měl zvládat rozsah teplot -10 °C až 45 °C pro nabíjení, pro vybíjení pak -20 °C až -60 °C. Nicméně již při teplotě -5 °C akumulátor začal vykazovat zhoršení charakteristik. Jedná se především o zvlnění vybíjecí a nabíjecí charakteristiky, jenž je patrné z grafu 4.8. Při následném cyklování za pokojové teploty průběhy napětí byly standardní. Avšak při další záporné teplotě, tedy -10 °C toto zvlnění opět pokračovalo a nejinak tomu bylo i při -15 °C. Toto zvlnění souvisí s přechody jednotlivých stupňů nabití záporné elektrody, což je dáno rostoucím vnitřním odporem článku a pomalou kinetickou reakcí především na straně anody. Výrobce bohužel neuvádí údaje o změně kapacity se změnou teploty. Dále je důležité zmínit, že při cyklování za pokojové teploty po -5 °C se už akumulátor nevrátil na hodnotu blízkou ani minimální kapacitě, což je patrné z grafu 4.37. Při teplotě -10 °C, která je ještě v rozsahu uvedeném výrobcem kapacita klesla od nominální kapacity o 36,7 %. Při cyklování za pokojové teploty po -10 °C kapacita poklesla dokonce o 37,7 %. Tento trend pokračoval a při cyklování za pokojové teploty po -15 °C se nevrátil ani na polovinu nominální kapacity, a sice kapacita byla menší o 53,6 %. Zlom nastal při měření za pokojové teploty, které bylo uskutečněno 14 dní od ukončení cyklování. Při tomto měření totiž u akumulátoru nastal vnitřní zkrat při vybíjení v rámci cyklu č. 94, jenž je patrný z grafu 4.37, kdy kapacita skokově poklesla na 0. Akumulátor Drypower IFR18650PC tedy nesplnil výrobcem deklarované parametry, neboť cyklování za nízkých teplot měl zvládat lépe, než výrobce uvedl, a dokonce i lépe než akumulátor firmy Samsung.

Tab. 4.20: Shrnutí naměřených hodnot akumulátorů pro dané teploty, část první

Teplota [°C]	Kapacita [mAh]		$\delta_{\text{KapacitaNOM}}$ [%]		δ_{Kapacita} [%]	
	Samsung INR18650- 20R	Drypower IFR18650PC	Samsung INR18650- 20R	Drypower IFR18650PC	Samsung INR18650- 20R	Drypower IFR18650PC
23	1993	1114	-0,5	-3,1	0,6	0,1
40	2023	1135	1,2	-1,3	-0,4	-0,3
23	1997	1121	-0,15	-2,5	-0,5	-0,4
-5	1724	953,6	-13,8	-17,1	1,2	-7,8
23	1996	1027	-0,2	-10,7	-0,3	0,2
-10	1632	727,7	-18,4	-36,7	-1,3	-36,4
23	1988	716,1	-0,6	-37,7	-0,3	6,4
-15	1550	438,4	-22,5	-61,9	-1,2	-44,0
23	1980	533,1	-1	-53,6	-0,4	16,2
-20	1422	-	-27,9	-	-2,3	-
23	1968	-	-1,6	-	-0,2	-
-25	1305	-	-34,7	-	-3	-
23	1961	-	-1,9	-	-0,5	-
-30	1040	-	-48	-	-5,7	-
23	1941	-	-2,9	-	-0,4	-
23 po 14 dnech	1941	769,9	-2,9	-33,1	-0,7	1,0

V Tab. 4.21 jsou uvedeny naměřené hodnoty rozdílu potenciálu $\Delta U_{50\%}$ nabíjecí a vybíjecí charakteristiky v 50% kapacity pro každou z měřených teplot. Dále změřená účinnost a odpor přenosu náboje R_{ct} .

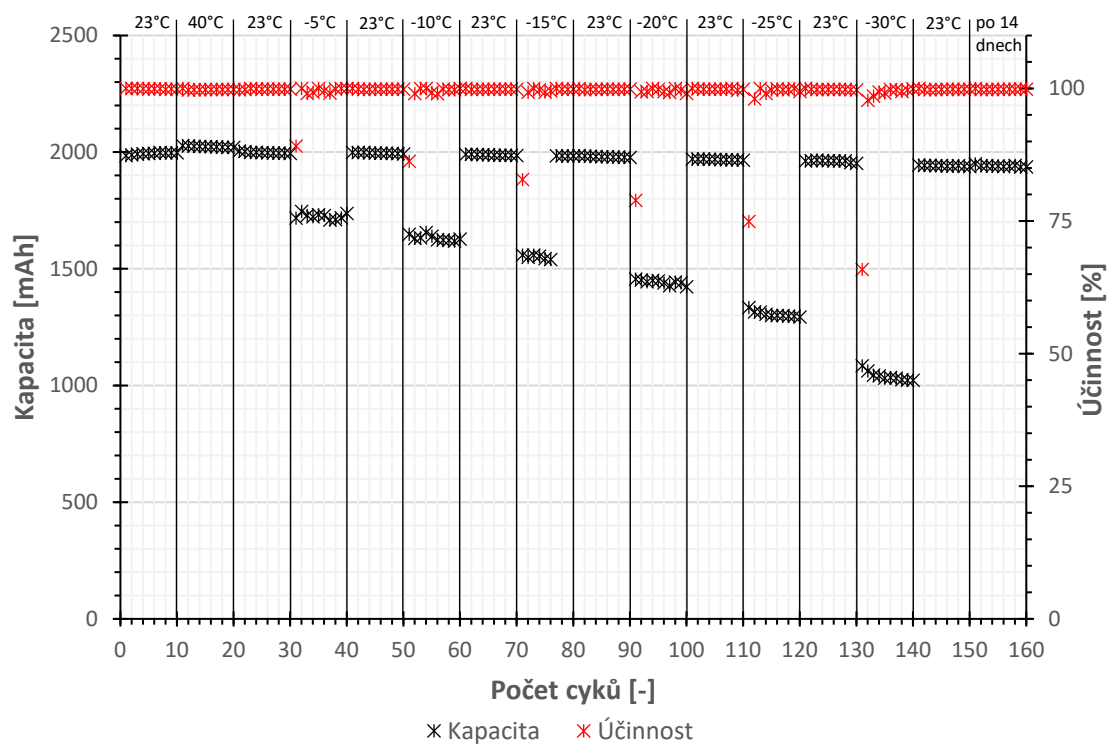
V případě akumulátoru Samsung INR18650-20R lze vidět, že rozdíl potenciálu $\Delta U_{50\%}$ rostl téměř lineárně až do teploty -25 °C. V případě cyklování za teploty -30 °C již tato hodnota poskočila více, což lze pozorovat v grafu 4.38. Účinnost akumulátoru za záporných teplot klesala taktéž téměř lineárně (viz. Graf 4.39), přičemž nejnižší účinnosti akumulátor dosáhl při teplotě -30 °C a sice 95,9 %. Z hodnot odporu přenosu náboje R_{ct} je zřejmé, že jeho nárůst s klesající teplotou není tak dramatický. Při první záporné teplotě je 3x vyšší než při referenční teplotě a při teplotě -30 °C je 10x vyšší než referenční hodnota.

V případě akumulátoru Drypower IFR18650PC lze vidět (viz. Graf 4.38), že rozdíl potenciálu $\Delta U_{50\%}$ oproti akumulátoru Samsung rostl násobně více. Při teplotě -15 °C, činila hodnota $\Delta U_{50\%}$ 802,6 mV, což 5x více než při referenční teplotě. Pro porovnání, u akumulátoru Samsung byl rozdíl potenciálu $\Delta U_{50\%}$ při této teplotě téměř 3x větší než při referenční teplotě. V případě účinnosti je rozdíl mezi akumulátory patrný ještě více, neboť již při teplotě -10 °C dosahuje akumulátor firmy Drypower účinnosti 94,9 %, což je o 3,5 % méně než akumulátor firmy Samsung. Při teplotě -15 °C již dosahuje akumulátor firmy Drypower účinnosti 92,3 %, což je o 6 % méně než akumulátor firmy Samsung. Nicméně v případě impedančních charakteristik dopadl tento akumulátor lépe,

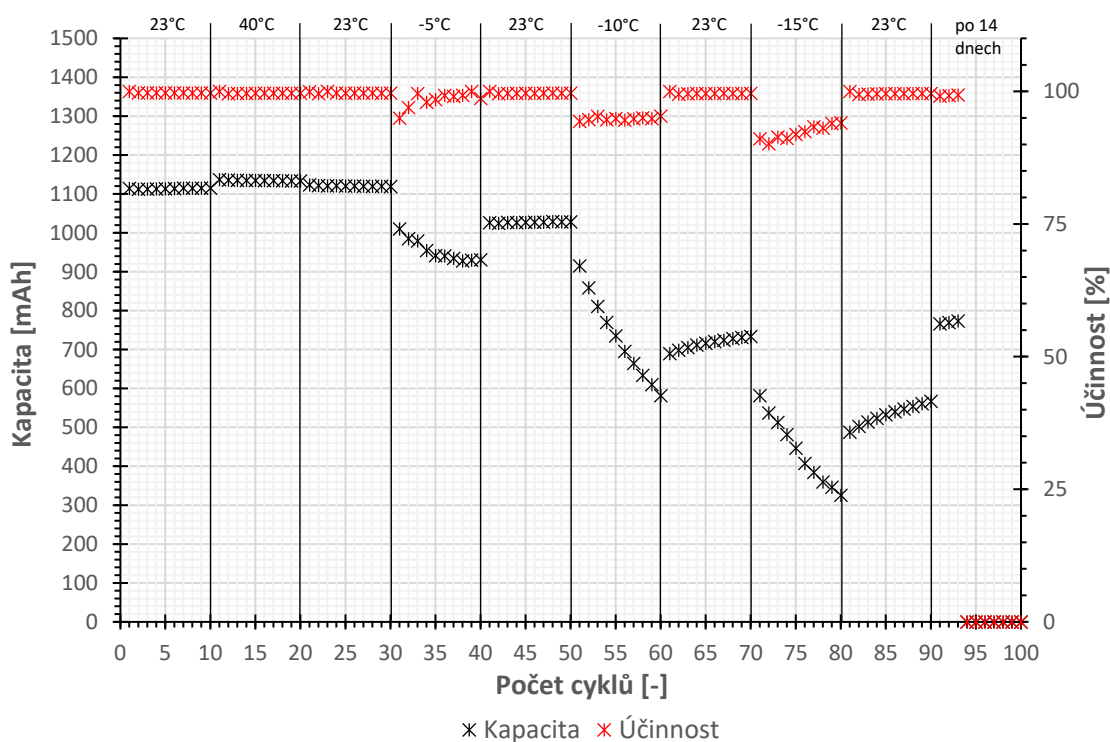
neboť jsou zde jasně patrné oblouky a lze tedy přesně odečíst odpor přenosu náboje R_{ct} . V tabulce lze vidět, že již při teplotě $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ odpor R_{ct} vzrostl na hodnotu $1083\text{ m}\Omega$ což je 26x více než při referenční teplotě. Při teplotě $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ dosáhl odpor přenosu náboje hodnoty $3525\text{ m}\Omega$ což je 86x více než při referenční teplotě. Viz. Graf 4.40.

Tab. 4.21: Shrnutí naměřených hodnot akumulátorů pro dané teploty, část druhá

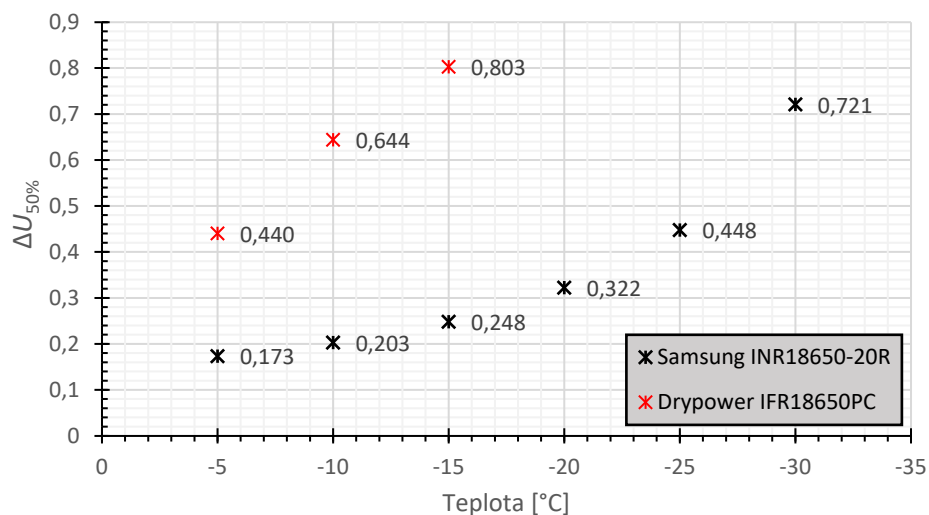
Teplota [$^{\circ}\text{C}$]	$\Delta U_{50\%}$ [mV]		Účinnost [%]		R_{ct} [$\text{m}\Omega$]	
	Samsung INR18650- 20R	Drypower IFR18650PC	Samsung INR18650- 20R	Drypower IFR18650PC	Samsung INR18650- 20R	Drypower IFR18650PC
23	90,3	149,1	99,9	99,8	7,2	40,8
40	85,3	105,6	99,8	99,7	4,6	9,9
23	99,7	148,3	99,9	99,7	8,9	57,2
-5	173,4	440,3	98,6	98,4	23,8	1083,0
23	89,0	148,6	99,9	99,7	8,1	59,4
-10	202,8	644,0	98,3	94,9	24,1	1989,0
23	86,8	171,1	99,9	99,7	8,8	68,7
-15	248,0	802,6	98,0	92,3	31,7	3525,0
23	90,8	187,5	99,8	99,6	7,1	
-20	322,3	-	97,5	-	38,0	-
23	100,9	-	99,9	-	8,8	-
-25	447,6	-	97,0	-	49,6	-
23	108,9	-	99,8	-	9,5	-
-30	720,9	-	95,9	-	70,8	-
23	89,8	-	99,8	-	8,7	-
23 po 14 dnech	88,9	209,2	99,9	99,2	9,6	171,8



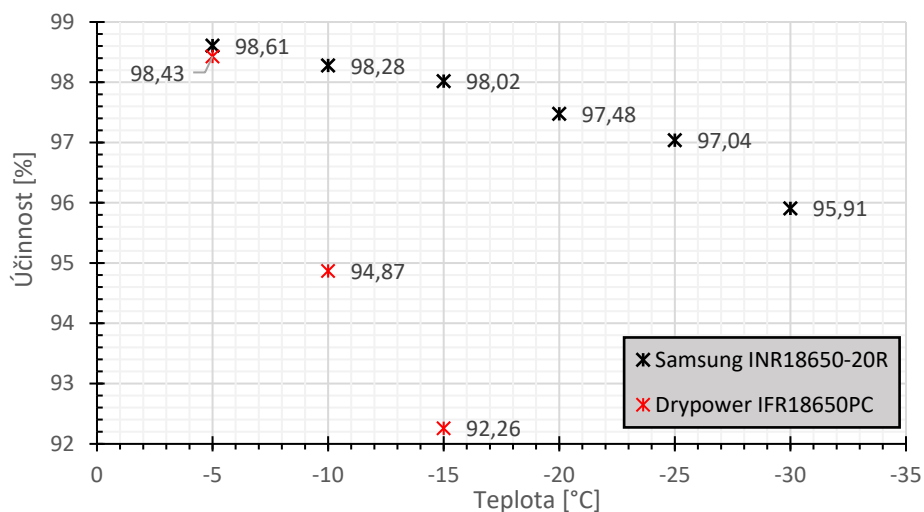
Graf 4.36: Závislost kapacity a účinností na počtu cyklů, Samsung INR18650-20R



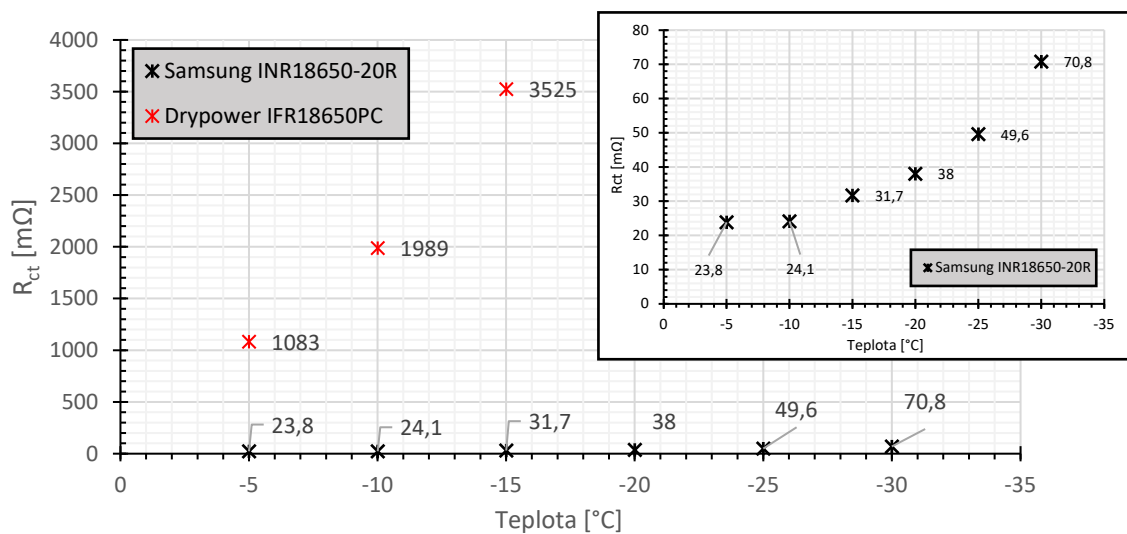
Graf 4.37: Závislost kapacity a účinností na počtu cyklů, Drypower IFR18650PC



Graf 4.38: Závislost rozdílu potenciálu v 50% kapacity na teplotě



Graf 4.39: Závislost účinnosti na teplotě



Graf 4.40: Závislost odporu přenosu náboje na teplotě s detailem na oblast hodnot Samsungu

5 ZÁVĚR

V teoretické části této práce jsme se seznámili s problematikou elektrochemických článků, kdy v první kapitole je vysvětleno obecné rozdělení elektrochemických článků na primární, sekundární a palivové články. V druhé kapitole je již podrobněji popsán lithno-iontový akumulátor. Je zde vysvětlen princip a funkce elektrod lithno-iontového akumulátoru. Značná část teorie je věnována používaným materiálům kladné a záporné elektrody, jsou zde vysvětleny jejich výhody, nevýhody, vývoj a možnosti aplikací. Dále navazuje rozdělení používaných typů konstrukcí lithno-iontových akumulátorů. Zobrazení řezu každé z probírané konstrukce, jejich princip, výhody, nevýhody a použití. Poslední část této kapitoly se zabývá zatěžovacími charakteristikami a vlivem teploty na vlastnosti lithno-iontových akumulátorů. Detailně je popsán princip nabíjení a vybíjení akumulátorů a vliv teploty na tyto způsoby zátěže.

Třetí kapitola je již věnována experimentální části, kdy jsou vysvětleny principy použitých měřících metod, vlastnosti použitých akumulátorů a zejména samotný postup měření. Ten spočívá v tom, že vybrané akumulátory byly testovány pomocí galvanostatického cyklování a elektrochemické impedanční spektroskopie. Cílem bylo otestovat jejich vlastnosti za záporných teplot. Ve čtvrté kapitole, která je nejobsáhlejší ze všech, jsou diskutovány samotné naměřené parametry akumulátorů, jako je kapacita, účinnost a vnitřní odpor.

Z měření vyplynulo, že akumulátor INR18650-20R firmy Samsung zvládá cyklování za záporných teplot lépe než druhý zkoumaný akumulátor a sice IFR18650PC firmy Drypower. Tento fakt dokládají zejména grafy 4.36 a 4.37. Zde je patrné, že pokles kapacity akumulátoru firmy Samsung není tak drastický jako v případě akumulátoru firmy Drypower. V grafech 4.39 a 4.40 je patrná korelace účinnosti a vnitřního odporu akumulátoru, kdy pokles účinnosti má na první pohled totožnou strmost jako nárůst vnitřního odporu vlivem záporných teplot.

Závěrem lze říct, že firma Samsung u zkoumaného akumulátoru INR18650-20R uvedla spíše pesimistický datasheet, neboť měřením bylo zjištěno, že většina parametrů je lepších než výrobcem deklarovaných. Oproti tomu firma Drypower u svého akumulátoru IFR18650PC uvedla optimistický datasheet. Zde je ale zásadní problém, neboť akumulátor nesplňoval parametry deklarované výrobcem.

LITERATURA

- [1] CENEK, Miroslav. Akumulátory od principu k praxi. Praha: FCC Public, 2003. ISBN 80-86534-03-0.
- [2] MAREK, Jiří a Luděk STEHLÍK. Hermetické akumulátory v praxi. Praha: IN-EL, 2004. Elektro (IN-EL). ISBN 80-862-3034-1.
- [3] WINTER, Martin a Ralph J. BRODD. What Are Batteries, Fuel Cells, and Supercapacitors? Chemical Reviews [online]. 2004, 104(10), 4245-4270 [cit. 2019-11-03]. DOI: 10.1021/cr020730k. ISSN 0009-2665. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/cr020730k>
- [4] NOVÁK, V. Palivové články, rozdělení, principy, vlastnosti [online]. 5.7.2010 [cit. 2019-11-03]. Dostupné z: <https://oze.tzb-info.cz/teorie-obnovitelna-energie/6617-palivove-clanky-rozdeleni-principy-vlastnosti>
- [5] BU-106: Advantages of Primary Batteries. Battery university [online]. 2012 [cit. 2019-11-03]. Dostupné z: https://batteryuniversity.com/learn/article/primary_batteries
- [6] SCHUMM, Brooke. Battery. Encyclopædia Britannica [online]. 28.2.2019 [cit. 2019-11-03]. Dostupné z: <https://www.britannica.com/technology/battery-electronics>
- [7] B. REDDY, Thomas a David LINDEN, ed. Linden's handbook of batteries. 4th ed. New York: McGraw-Hill, 2011. ISBN 978-007-1624-213.
- [8] BU-203: Nickel-based Batteries [online]. 2019 [cit. 2019-11-16]. Dostupné z: https://batteryuniversity.com/learn/article/nickel_based_batteries
- [9] BLOMGREN, George E. The Development and Future of Lithium Ion Batteries. Journal of The Electrochemical Society [online]. 2017, 164(1), A5019-A5025 [cit. 2019-11-16]. DOI: 10.1149/2.0251701jes. ISSN 0013-4651. Dostupné z: <http://jes.ecsdl.org/lookup/doi/10.1149/2.0251701jes>
- [10] DVOŘÁK, Petr. Akumulace elektřiny [online]. In: . 2011, <https://oze.tzb-info.cz/7435-akumulace-elektriny> [cit. 2019-11-16].
- [11] GOODENOUGH, John B. a Kyu-Sung PARK. The Li-Ion Rechargeable Battery: A Perspective. Journal of the American Chemical Society. 2013, 135(4), 1167-1176. DOI: 10.1021/ja3091438. ISSN 0002-7863. Dostupné také z: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ja3091438>
- [12] KALCINOVANÝ PETROLEJOVÝ KOKS. Resorbent [online]. [cit. 2019-11-28]. Dostupné z: <https://www.resorbent.cz/kalcinovany-petrolejovy-koks>
- [13] Keywords to understanding Sony Energy Devices [online]. [cit. 2019-11-28]. Dostupné z: <https://web.archive.org/web/20160304224245/http://www.sonyenergy-devices.co.jp/en/keyword/>
- [14] TICHÝ, Jiří. Lithiové akumulátory Přehled základních typů a jejich vlastností. Tzbinfo [online]. 21. 12. 2015 [cit. 2019-11-28]. Dostupné z: <https://oze.tzb-info.cz/akumulace-elektriny/13612-lithiove-akumulatory>
- [15] HARRIS, Joshua. Lithium Air Battery [online]. In: . [cit. 2019-11-28]. Dostupné z: <http://alpha.chem.umb.edu/chemistry/ch471/documents/Lithium%20Air%20Presentation%20josh.pdf>
- [16] The Lithium Difference. Powertech systems [online]. [cit. 2019-11-28]. Dostupné z:

- <https://www.powertechsystems.eu/home/tech-corner/lithium-ion-battery-advantages/>
- [17] Lithium Ion Battery Advantages & Disadvantages. Electronics-notes [online]. [cit. 2019-11-28]. Dostupné z: https://www.electronics-notes.com/articles/electronic_components/battery-technology/li-ion-lithium-ion-advantages-disadvantages.php
 - [18] Hasičský záchranný sbor české republiky. ČASOPIS 112 [online]. 2019(5) [cit. 2019-11-28]. Dostupné z: <https://www.hzscr.cz/clanek/casopis-112-rocnik-xviii-cislo-5-2019.aspx?q=Y2hudW09NQ%3D%3D>
 - [19] KAM, Kinson C. a Marca M. DOEFF. Electrode Materials for Lithium Ion Batteries. Sigmaaldrich [online]. 2012 [cit. 2019-11-28]. Dostupné z: <https://www.sigmaaldrich.com/technical-documents/articles/material-matters/electrode-materials-for-lithium-ion-batteries.html>
 - [20] BU-205: Types of Lithium-ion. Battery university [online]. [cit. 2019-11-28]. Dostupné z: https://batteryuniversity.com/learn/article/types_of_lithium_ion
 - [21] NOVÁK, Jan A. Palivové články udrží dron ve vzduchu řadu hodin. In: Droneweb [online]. 16.8.2018 [cit. 2019-11-29]. Dostupné z: <http://www.droneweb.cz/aktuality/item/260-plativove-clanky-drony>
 - [22] GALLAGHER, Kevin G., Dennis W. DEES, Andrew N. JANSEN, Daniel P. ABRAHAM a Sun-Ho KANG. A Volume Averaged Approach to the Numerical Modeling of Phase-Transition Intercalation Electrodes Presented for Li_xC_6 . In: Journal of The Electrochemical Society [online]. 2012, 159(12), A2029-A2037 [cit. 2019-11-29]. DOI: 10.1149/2.015301jes. ISSN 0013-4651. Dostupné z: <http://jes.ecsdl.org/lookup/doi/10.1149/2.015301jes>
 - [23] BU-301a: Types of Battery Cells. Battery university [online]. [cit. 2019-11-29]. Dostupné z: https://batteryuniversity.com/index.php/learn/article/types_of_battery_cells
 - [24] Cell Construction. In: Electropaedia [online]. [cit. 2019-11-29]. Dostupné z: https://www.mpoweruk.com/cell_construction.htm
 - [25] PRISMATIC LITHIUM CELLS. In: Elecorevenenergy [online]. [cit. 2019-11-29]. Dostupné z: <http://elecorevenenergy.com/prismatic-lithium-cells/>
 - [26] MURASHKO, Kirill, Juha PYRHONEN a Lasse LAURILA. Three-Dimensional Thermal Model of a Lithium Ion Battery for Hybrid Mobile Working Machines: Determination of the Model Parameters in a Pouch Cell. In: IEEE Transactions on Energy Conversion [online]. 2013, 28(2), s. 335-343 [cit. 2019-11-29]. DOI: 10.1109/TEC.2013.2255291. ISSN 0885-8969. Dostupné z: <http://ieeexplore.ieee.org/document/6509440/>
 - [27] BU-409: Charging Lithium-ion. Battery university [online]. [cit. 2019-12-05]. Dostupné z: https://batteryuniversity.com/learn/article/charging_lithium_ion_batteries
 - [28] BU-501: Basics about Discharging. Battery university [online]. [cit. 2019-12-05]. Dostupné z: https://batteryuniversity.com/learn/article/discharge_methods
 - [29] BU-501a: Discharge Characteristics of Li-ion. Battery university [online]. [cit. 2019-12-05]. Dostupné z: https://batteryuniversity.com/learn/article/discharge_characteristics_li
 - [30] BU-410: Charging at High and Low Temperatures. Battery university [online]. [cit. 2019-12-05]. Dostupné z: https://batteryuniversity.com/learn/article/charging_at_high_and_low_temperatures
 - [31] BU-502: Discharging at High and Low Temperatures. Battery university [online]. [cit. 2019-12-05]. Dostupné z:

- https://batteryuniversity.com/learn/article/discharging_at_high_and_low_temperatures
- [32] Panasonic NCR 18650B. Fulgurbattman [online]. [cit. 2019-12-11]. Dostupné z: <https://eshop.fulgurbattman.cz/produkt/baterie-akumulatory/li-ion-li-pol/panasonic-ncr-18650b-21496.htm>
- [33] Panasonic 3HGAE/4BE. CZC [online]. [cit. 2019-12-11]. Dostupné z: https://www.czc.cz/panasonic-3hgae-4be-aa-4x-2700/170441/produkt?gclid=CjwKCAiAxMLvBRBNEiwAKhr-nFtFKC2CQXF6f1PYf0CmlmvRspKYtPhji7_-TPSeHjsauAuG_e-_1BoClOUQAvD_BwE
- [34] NITTA, Naoki, Feixiang WU, Jung Tae LEE a Gleb YUSHIN. Li-ion battery materials: present and future. In: Materials Today [online]. 2015, 18(5), s. 252-264 [cit. 2019-12-12]. DOI: 10.1016/j.mattod.2014.10.040. ISSN 13697021. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1369702114004118>
- [35] BRODD, R. J. Batteries for sustainability: selected entries from the Encyclopedia of sustainability science and technology. New York: Springer, [2013]. ISBN 978-1-4614-5790-9.
- [36] KAZDA, T. Modifikace materiálů pro kladné elektrody Lithno-Iontových akumulátorů. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2015. 229 s. Vedoucí dizertační práce prof. Ing. Jiří Vondrák, Dr.Sc.
- [37] JULIEN, Christian, Alain MAUGER, Karim ZAGHIB a Henri GROULT. Comparative Issues of Cathode Materials for Li-Ion Batteries. In: Inorganics [online]. 2014, 2(1), s. 132-154 [cit. 2019-12-12]. DOI: 10.3390/inorganics2010132. ISSN 2304-6740. Dostupné z: <http://www.mdpi.com/2304-6740/2/1/132>
- [38] PATEY, Timothy John. Oxide nanoparticles for electrodes in lithium-ion batteries. Zürich, 2009. Disertační práce. Eidgenössische Technische Hochschule ETH Zürich.
- [39] ZENG, Bing. Specification Approval Sheet Model: IFR18650PC-1.1Ah. *Master-instruments* [online]. 2012 [cit. 2020-04-27]. Dostupné z: <https://www.master-instruments.com.au/file/63684/1/Drypower-IFR18650PC.pdf>
- [40] JANG, Young. SPECIFICATION OF PRODUCT Lithium-ion rechargeable cell for power tools Model name: INR18650-20R. Avacom [online]. 2011 [cit. 2020-04-27]. Dostupné z: <https://www.avacom.cz/Datasheety/Samsung/INR18650-20R.pdf>

SEZNAM SYMBOLŮ, VELIČIN A ZKRATEK

C	Velikost proudu odpovídající vybití akumulátoru za jednu hodinu
LCO	Lithium Cobalt Oxide, Oxid kobalto lithný
LFP	Lithium Iron Phosphate, lithium-železo-fosfát
$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	Lithium titanát
LiCoO_2	Oxid kobalto lithný
LiFePO_4	Lithium-železo-fosfát
Li-ion	Lithno-iontový akumulátor
LiMn_2O_4	Oxid manganičito-lithný
LiNiCoAlO_2	Oxid lithium-nikl-kobalt-hliničnatý
LiNiMnCoO_2	Oxid lithno-nikl-mangan-kobaltnatý
Li_xC_6	Lithiovaný grafit
LMO	Lithium Manganese Oxide, Oxid manganičito-lithný
Na-S	Sodíkovo-sírový akumulátor
NCA	Lithium Nickel Cobalt Aluminum Oxide, Oxid lithium-nikl-kobalt-hlininový
Ni-Cd	Nikl-kadmiový akumulátor
Ni-Mh	Nikl-metal hydridový akumulátor
NMC	Lithium Nickel Manganese Cobalt Oxide, Oxid lithium-nikl-mangan-kobaltový
PTC	Positive temperature coefficient, Termistor s pozitivní teplotní závislostí
SEI	Solid electrolyte interface, Pevné elektrolytické rozhraní
SLI	Starting, lighting and ignition, automobilový akumulátor
TiS_2	Sulfid titaničitý
EIS	Electrochemical Impedance Spectroscopy, Elektrochemická impedanční spektroskopie
GCPL	Galvanostatic Cycling with Potential Limitation, Galvanostatické cyklování s konstantním napětím

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1.1: Srovnání gravimetrické hustoty energie primárních a sekundárních článků [5]	2
Obr. 1.2: Vývoj specifické hustoty energie baterií během let 1950 až 2000 [7]	3
Obr. 1.3: Srovnání specifické a objemové hustoty energie akumulátorů [10]	5
Obr. 1.4: Princip palivového článku [21]	7
Obr. 2.1: Druhy elektrochemických zdrojů ve spojitosti s incidenty v letecké dopravě [18]	8
Obr. 2.2: Princip Li-ion akumulátoru [15]	9

Obr. 2.3: Vrstvená struktura LiCoO_2 [37].....	10
Obr. 2.4: Krystalová struktura LiMn_2O_4 [37]	11
Obr. 2.5: Krystalová struktura LiFePO_4 [37]	13
Obr. 2.6: Závislost napětí na počtu atomů lithia v molekule [22]	14
Obr. 2.7: Průřez cylindrickou konstrukcí akumulátoru [24].....	15
Obr. 2.8: Průřez prizmatickou konstrukcí akumulátoru [25].....	16
Obr. 2.9: Průřez akumulátorem v provedení pouch [26]	17
Obr. 2.10: Nabíjení Li-ion akumulátoru v režimu CCCV [27]	18
Obr. 2.11: Vybíjecí charakteristika energetického článku NCR18650B firmy Panasonic [29].....	19
Obr. 2.12: Vybíjecí charakteristika výkonového článku UR18650RX firmy Panasonic [29].....	19
Obr. 3.1: Multikanálový potenciostat VMP 3 firmy Bio-Logic Science Instruments®.	22
Obr. 3.2: Mrazák Venticell firmy BMT.....	22
Obr. 3.3: Nyquistův graf pro ekvivalentní obvod na Obr. 3.1. [38]	23
Obr. 3.4: Randelsův ekvivalentní obvod pro EIS [7]	23
Obr. 4.1: Zoxidovaný kladný pól akumulátoru Drypower IFR18650PC	41
Obr. 4.2: Akumulátor Drypower IFR18650PC po odstranění svrchního pláště.....	41
Obr. 4.3: Rozbalená kladná elektroda (dole) a záporná elektroda (nahore) akumulátoru Drypower IFR18650PC	42
Obr. 4.4: Detail na zápornou elektrodu akumulátoru Drypower IFR18650PC	42

SEZNAM TABULEK

Tab. 1.1: Srovnání parametrů různých typů baterií [7].....	4
Tab. 1.2: Srovnání parametrů různých typů akumulátorů [7].....	6
Tab. 2.1: Srovnání různých materiálů kladných elektrod Li-ion akumulátorů [34]	10
Tab. 3.1: Výběr důležitých parametrů z datasheetu akumulátoru Samsung INR18650-20R [40].....	25
Tab. 3.2: Změna kapacity v závislosti na teplotě akumulátoru Samsung INR18650-20R [40].....	25
Tab. 3.3: Výběr důležitých parametrů z datasheetu akumulátoru Drypower IFR18650PC [39].....	26
Tab. 3.4: Nastavené parametry pro měření metodami EIS a GCPL.....	26

Tab. 4.1: Referenční hodnoty akumulátorů po první sadě cyklů.....	27
Tab. 4.2: Naměřené hodnoty při teplotě 40 °C	29
Tab. 4.3: Naměřené hodnoty při pokojové teplotě 23 °C po 40 °C.....	30
Tab. 4.4: Naměřené hodnoty při teplotě -5 °C.....	31
Tab. 4.5: Naměřené hodnoty při pokojové teplotě 23 °C po -5 °C	33
Tab. 4.6: Naměřené hodnoty při teplotě -10 °C.....	34
Tab. 4.7: Naměřené hodnoty při pokojové teplotě 23 °C po -10 °C	35
Tab. 4.8: Naměřené hodnoty při teplotě -15 °C.....	37
Tab. 4.9: Naměřené hodnoty při pokojové teplotě 23 °C po -15 °C	39
Tab. 4.10: Naměřené hodnoty při teplotě -20 °C.....	43
Tab. 4.11: Naměřené hodnoty při pokojové teplotě 23 °C po -20 °C	44
Tab. 4.12: Naměřené hodnoty při teplotě -25 °C.....	44
Tab. 4.13: Naměřené hodnoty při pokojové teplotě 23 °C po -20 °C	45
Tab. 4.14: Naměřené hodnoty při teplotě -30 °C.....	46
Tab. 4.15: Naměřené hodnoty při pokojové teplotě 23 °C po -30 °C	47
Tab. 4.16: Naměřené hodnoty při pokojové teplotě po 14 dnech od ukončení cyklování	48
Tab. 4.17: Naměřené hodnoty odporů přenosu náboje při referenční teplotě 23 °C	51
Tab. 4.18: Naměřené hodnoty odporu přenosu náboje R_{ct} při různých teplotách	52
Tab. 4.19: Naměřené hodnoty odporu přenosu náboje R_{ct} po 14 dnech od ukončení cyklování.....	55
Tab. 4.20: Shrnutí naměřených hodnot akumulátorů pro dané teploty, část první.....	57
Tab. 4.21: Shrnutí naměřených hodnot akumulátorů pro dané teploty, část druhá	58

SEZNAM GRAFŮ

Graf 4.1: Nabíjecí/vybíjecí charakteristika při 23 C°, Samsung INR18650-20R.....	28
Graf 4.2: Nabíjecí/vybíjecí charakteristika při 23 C°, Drypower IFR18650PC.....	28
Graf 4.3: Nabíjecí/vybíjecí charakteristika při 40 C°, Samsung INR18650-20R.....	29
Graf 4.4: Nabíjecí/vybíjecí charakteristika při 40 C°, Drypower IFR18650PC.....	29
Graf 4.5: Nabíjecí/vybíjecí charakteristika při 23 C° po 40 °C, Samsung INR18650-20R	30
Graf 4.6: Nabíjecí/vybíjecí charakteristika při 23 C° po 40 °C, Drypower IFR18650PC	

.....	31
Graf 4.7: Nabíjecí/vybíjecí charakteristika při -5 C°, Samsung INR18650-20R	32
Graf 4.8: Nabíjecí/vybíjecí charakteristika při -5 C°, Drypower IFR18650PC.....	32
Graf 4.9: Nabíjecí/vybíjecí charakteristika při 23 C° po -5 °C, Samsung INR18650-20R	33
Graf 4.10: Nabíjecí/vybíjecí charakteristika při 23 C° po -5 °C, Drypower IFR18650PC	33
Graf 4.11: Nabíjecí/vybíjecí charakteristika při -10 °C, Samsung INR18650-20R	34
Graf 4.12: Nabíjecí/vybíjecí charakteristika při -10 °C, Drypower IFR18650PC.....	35
Graf 4.13: Nabíjecí/vybíjecí charakteristika při 23 C° po -5 °C, Samsung INR18650-20R	36
Graf 4.14: Nabíjecí/vybíjecí charakteristika při 23 C° po -10 °C, Drypower IFR18650PC	36
Graf 4.15: Nabíjecí/vybíjecí charakteristika při -15 °C, Samsung INR18650-20R	37
Graf 4.16: Nabíjecí/vybíjecí charakteristika při -15 °C, Drypower IFR18650PC.....	38
Graf 4.17: Vyznačení anomálie u akumulátoru Samsung INR18650-20R	38
Graf 4.18: Nabíjecí/vybíjecí charakteristika při 23 C° po -15 °C, Samsung INR18650-20R.....	39
Graf 4.19: Nabíjecí/vybíjecí charakteristika při 23 C° po -15 °C, Drypower IFR18650PC	40
Graf 4.20: Závislost napětí akumulátoru Drypower IFR18650PC na čase	40
Graf 4.21: Nabíjecí/vybíjecí charakteristika při -20 °C, Samsung INR18650-20R	43
Graf 4.22: Nabíjecí/vybíjecí charakteristika při 23 C° po -20 °C, Samsung INR18650-20R.....	44
Graf 4.23: Nabíjecí/vybíjecí charakteristika při -25 °C, Samsung INR18650-20R	45
Graf 4.24: Nabíjecí/vybíjecí charakteristika při 23 C° po -25 °C, Samsung INR18650-20R.....	46
Graf 4.25: Nabíjecí/vybíjecí charakteristika při -30 °C, Samsung INR18650-20R	47
Graf 4.26: Nabíjecí/vybíjecí charakteristika při 23 C° po -30 °C, Samsung INR18650-20R.....	48
Graf 4.27: Nabíjecí/vybíjecí charakteristika akumulátoru Samsung INR18650-20R změřená po 14 dnech od ukončení cyklování.....	49
Graf 4.28: Vybíjecí charakteristiky akumulátoru Samsung INR18650-20R pro různé teploty prostředí	49
Graf 4.29: Vybíjecí charakteristiky akumulátoru Drypower IFR18650PC pro různé teploty prostředí	50
Graf 4.30: EIS při referenční teplotě 23 °C, Samsung INR18650-20R.....	51

Graf 4.31: EIS při referenční teplotě 23 °C, Drypower IFR18650PC.....	51
Graf 4.32: Impedanční charakteristiky pro různé teploty s detailem na teplotu 23 °C a 40 °C, Drypower IFR18650PC.....	53
Graf 4.33: Impedanční charakteristiky pro různé teploty s detailem na teplotu 23 °C a 40 °C, Drypower IFR18650PC.....	54
Graf 4.34: Impedanční charakteristika změřená po 14 dnech od ukončení cyklování, Samsung INR18650-20R.....	55
Graf 4.35: Impedanční charakteristika změřená po 14 dnech od ukončení cyklování, Drypower IFR18650PC	55
Graf 4.36: Závislost kapacity a účinností na počtu cyklů, Samsung INR18650-20R	59
Graf 4.37: Závislost kapacity a účinností na počtu cyklů, Drypower IFR18650PC	59
Graf 4.38: Závislost rozdílu potenciálu v 50% kapacity na teplotě.....	60
Graf 4.39: Závislost účinnosti na teplotě	60
Graf 4.40: Závislost odporu přenosu náboje na teplotě s detailem na oblast hodnot Samsungu.....	60

A VÝŘEZY Z DATASHEETU VÝROBCE

A.1 Samsung INR18650-20R[

-SAMSUNG SDI Confidential Proprietary -



Spec. No.	INR18650-20R	Version No.	1.2	In-Young Jang
-----------	--------------	-------------	-----	---------------

1.0. Scope

This product specification has been prepared to specify the rechargeable lithium-ion cell ('cell') to be supplied to the customer by Samsung SDI Co., Ltd.

2.0. Description and model

2.1 Description lithium-ion rechargeable cell

2.2 Model name INR18650-20R

3.0. Nominal specifications

Item	Specification
3.1 Nominal discharge capacity	2,000mAh Charge: 1A, 4.20V, CCCV 100mA cut-off, Discharge: 0.2C, 2.5V discharge cut-off
3.2 Nominal voltage	3.6V
3.3 Standard charge	CCCV, 1A, 4.20 ± 0.05 V, 100mA cut-off
3.4 Rapid charge	CCCV, 4A, 4.20 ± 0.05 V, 100mA cut-off
3.6 Charging time	Standard charge : 180min / 100mA cut-off Rapid charge: 50min (at 25℃) / 100mA cut-off
3.7 Max. continuous discharge (Continuous)	22A(at 25℃), 60% at 250 cycle
3.8 Discharge cut-off voltage End of discharge	2.5V
3.9 Cell weight	45.0g max
3.10 Cell dimension	Height : 64.85 ± 0.15mm Diameter : 18.33 ± 0.07mm
3.11 Operating temperature (surface temperature)	Charge : 0 to 50℃ (recommended recharge release < 45℃) Discharge: -20 to 75℃ (recommended re-discharge release < 60℃)
3.12 Storage temperature (Recovery 90% after storage)	1.5 year -30~25℃(1*) 3 months -30~45℃(1*) 1 month -30~60℃(1*)

Note (1): If the cell is kept as ex-factory status (50±5% SOC, 25℃),
the capacity recovery rate is more than 90% of 10A discharge capacity
100% is 1,950mAh at 25℃ with SOC 100% after formation.

Spec. No.	INR18650-20R	Version No.	1.2	In-Young Jang
-----------	--------------	-------------	-----	---------------

4.0 Outline dimensions

See the attachment (Fig. 1)

5.0. Appearance

There shall be no such defects as scratch, rust, discoloration, leakage which may adversely affect commercial value of the cell.

6.0. Standard test conditions**6.1 Environmental conditions**

Unless otherwise specified, all tests stated in this specification are conducted at temperature $25 \pm 5^\circ\text{C}$ and humidity $65 \pm 20\%$.

6.2 Measuring equipment**(1) Amp-meter and volt-meter**

The amp-meter and volt-meter should have an accuracy of the grade 0.5mA and mV or higher.

(2) Slide caliper

The slide caliper should have 0.01 mm scale.

(3) Impedance meter

The impedance meter with AC 1kHz should be used.

7.0. Characteristics**7.1 Standard charge**

This "Standard charge" means charging the cell CCCV with charge current 0.5CmA (1,000mA), constant voltage 4.2V and 100mA cut-off in CV mode at 25°C for capacity.

7.2 Rapid charge

Rapid charge means charging the cell CCCV with charge current 4A and 100mA cut-off at 25°C

7.3 Nominal discharge capacity

The standard discharge capacity is the initial discharge capacity of the cell, which is measured with discharge current of 400mA(0.2C) with 2.5V cut-off at 25°C within 1hour after the standard charge.

Nominal discharge capacity $\geq 2,000\text{mAh}$

Which complying to the minimum capacity of IEC61960 standard.

7.4 Standard rated discharge capacity

The standard rated discharge is the discharge capacity of the cell, which is measured with discharge current of 10A with 2.5V cut-off at 25°C within 1hour after the standard charge.

Standard rated discharge capacity $\geq 1,950\text{mAh}$

7.5 Initial internal impedance

Initial internal impedance measured at AC 1kHz after standard charge

Initial internal impedance $\leq 18\text{m}\Omega$

7.6 Temperature dependence of discharge capacity

Capacity comparison at each temperature, measured with discharge constant current 10A and 2.5V cut-off after the standard charge is as follows.

Discharge temperature				
-20 $^\circ\text{C}$	-10 $^\circ\text{C}$	0 $^\circ\text{C}$	25 $^\circ\text{C}$	60 $^\circ\text{C}$
60%	75%	80%	100%	100%

A.2 Drypower IFR18650PC

	Approve Date	2012.4.26
	Effective Date	2012.4.26
	Document Number	S470XLB027
	Page No.	4/11
	Version	A0

Specification Approval Sheet
IFR18650PC-1.1Ah

1. Scope

This document describes the Product Specification of the Lithium-ion rechargeable battery cell distributed by Master Instruments Pty Ltd.

2. Model: IFR18650PC-1.1Ah

3. Specification

No.	Items	Specifications
1	Charge cut-off voltage	3.65V
2	Nominal voltage	3.2V
3	Minimal capacity	1100mAh @ 1C Discharge
4	Nominal capacity	1150mAh @ 1C Discharge
5	Charge current	1C
6	Standard charging method	1C CC (constant current) charge to 3.65V, then CV (constant voltage 3.65V) charge till charge current decline to $\leq 0.05C$
7	Charging time	Standard charge: 2.0 hours Ref
8	Max. charge current	5C
9	Max. continue discharge current	20C (Cell skin temperature cannot exceed 80°C)
10	Discharge cut-off voltage	2.0V
11	Operating temperature	Charging: -10°C ~ 45°C Discharging: -20°C ~ 60°C (Cell skin temperature cannot exceed 80°C)
12	Storage temperature/humidity	Temperature -10°C ~ +35°C Humidity 65%±20%RH (Recommended to store 23 ± 5°C for long term storage)
13	Cell Weight	38.0g±1.0g
14	Cell Dimension	Length: 65.0±0.3 mm Width: 18.2±0.2 mm

4. Battery Cell Performance Criteria

4.1. Electrical characteristics

No.	Items	Test Method and Condition	Criteria
1	Standard Charge	Charging the cell initially with constant current at 1C and then with constant voltage at 3.65V till charge current declines to 0.05C.	N.A.
2	Rated Cap 1C	Capacity measured with discharge current of 1C with 2.0V cut-off voltage after the standard charge.	≥1100mAh
	Rated Cap 5C	Capacity measured with discharge current of 5C with 2.0V cut-off voltage after the standard charge.	≥1050mAh
	Rated Cap 10C	Capacity measured with discharge current of 10C with 2.0V cut-off voltage after the standard charge.	≥1000mAh
	Rated Cap 15C	Capacity measured with discharge current of 15C with 2.0V cut-off voltage after the standard charge.	≥1000mAh
	Rated Cap 20C	Capacity measured with discharge current of 20C with 2.0V cut-off voltage after the standard charge.	≥1000mAh
3	Cycle Life	Test condition: Temperature: 23±5°C Charge: 1C CC to 3.65V, and CV to 0.05C cut off Discharge: 1C discharge to 2.0V 80% or more of 1 st cycle capacity at 1C discharge of operation	≥ 2000 times
4	Storage Performance	Battery cell stored at 25°C with 50% SOC	
			1Month 3Month 6Month
		Cap Retention	90% 85% 80%
		Cap Recovery	95% 90% 85%
5	Initial Impedance	Internal resistance measured at AC 1KHz after 50% charge	≤ 15mohm
6	Cell Voltage	As of shipment	3.3V ~ 3.4V

4.2 Safety Performance

No.	Items	Test Method and Condition	Criteria
-----	-------	---------------------------	----------